



Technische  
Universität  
Braunschweig



# Anwendung der lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte

Dissertation

von Nina Harms  
aus Bonn

1. Referent:	Professor Dr. Uwe Schröder
2. Referent:	Professor Dr. Georg Garnweitner
eingereicht am: 14.10.2020	
mündliche Prüfung (Disputation) am: 15.01.2021	

Druckjahr 2021

# Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

## Publikationen

Harms, N., Heins, T.P., and Schröder, U. Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium-Ion Cathodes and in situ Monitoring of the Charging Process. *Energy Technology* **2016**, 4, 1514-1519.

## Posterbeiträge

Harms, N., Heins, T.P., and Schröder, U. Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium Ion Electrodes. *10<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, A Toxa, Spanien, 19.-24.06.2016.

Harms, N., Heins, T.P., Schlüter, N., and Schröder, U. Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium Ion Electrodes. *Electrochemistry 2016*, Goslar, 26.09.2016.





Für Lucas, Jakob und Laura.

We never know how strong we are,  
until being strong is the only choice we have.

*Bob Marley*



# Danke.

Uwe	Danke für die ausdauernde Betreuung, das angenehme Arbeitsumfeld, die gewährte Freiheit bei der Gestaltung der Experimente und den damit einhergehenden Vertrauensvorschuss.
Georg Garnweitner	Danke für die Übernahme des Korreferats.
Raum 111	Danke für die tolle Zeit, liebes Batterielabor! Tom und Niklas, für die lehrreiche, kreative und kritische gemeinsame Gründungsphase. Tom, Nico und Christof, für die langen und diskussionsreichen Spaziergänge mit Mandelhörnchen durch den botanischen Garten, bei denen viele Experimente besprochen wurden. Andi, Linda, Robert, Nico, Christof, Louisa und Sabine, für die engagierten Masterarbeiten.
Dem ganzen AK	Danke für Kaffeepausen, Mensagänge, meist mäßig erfolgreiche Fußballturniere und dafür um so bessere Kurzfilme!
Der BLB	Danke für die unkomplizierte Bereitstellung von Elektrodenmaterialien.
Den Werkstätten	Danke der elektrotechnischen Werkstatt des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie sowie der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie für die engagierte Hilfe bei der Umsetzung des experimentellen Aufbaus.
Den Lesern	Danke allen Korrekturlesern, Feedback-Gebern und Drüber-Guckern für hilfreiche Vorschläge und konstruktive Kritik.
Meiner Familie	Danke euch allen für das Verständnis und die Unterstützung, die ich in den letzten Jahren von euch erfahren habe.
Lucas	Danke für die Hilfe bei der Erstellung der Auswertungsskripte, beim Überblick behalten und fürs Korrekturlesen. Danke, dass du immer eine Schulter zum Anlehnen und die passenden motivierenden Worte für mich hast.



# Abstract

Different methods are used for characterization of lithium ion cells and electrodes. However, most of them record signals averaged over the entire electrode surface and do not provide locally resolved information. With the long-term aim of providing insight into the spatial distribution of processes within a lithium ion electrode, this work tested localized electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) for its basic applicability for the examination of these electrodes. Since LEIS as a technique is traditionally used for the observation of corrosion phenomena in aqueous systems, some adjustments of the experimental setup were necessary. These are presented together with the preceding considerations. Subsequently, this adapted setup was validated by means of several preliminary investigations, and the comparability with measurements in an aqueous electrolyte system was checked.

Furthermore, this work discusses two different questions concerning lithium ion cathodes. For the first one, the charging process of such a composite electrode was monitored by means of LEIS. Here, differences between several positions on the electrode surface were observed based on the local ohmic resistance and the local charge transfer resistance. The second series of investigations included the analysis of two different surface defects on a composite electrode that were caused in advance. These should be used for further characterization of the method in general and for spatial orientation on the electrode surface. At such a boundary, this is particularly enabled by the difference in local ohmic resistance between the conductive electrode and the insulating sample holder. Additionally, the results obtained made further specification of some properties of the measuring tip used possible. Overall, it was shown that after the introduced adjustments, the system is basically suitable for the investigation of lithium ion electrodes in an organic electrolyte medium.



# Zusammenfassung

Zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen und -Elektroden werden unterschiedliche Methoden verwendet, die jedoch zumeist über die gesamte enthaltene Elektrodenfläche gemittelte Signale aufnehmen und keine lokal aufgelösten Informationen ermöglichen. Mit dem langfristigen Ziel, Einblicke in die räumliche Verteilung von Prozessen innerhalb einer Lithium-Ionen-Elektrode zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit die lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie (LEIS) auf ihre grundsätzliche Anwendbarkeit zur Untersuchung dieser Elektroden überprüft. Da die Methode LEIS traditionell für die Betrachtung von Korrosionsphänomenen in wässrigen Systemen genutzt wird, waren zunächst einige Anpassungen des experimentellen Aufbaus notwendig, die gemeinsam mit den vorausgegangenen Überlegungen dargestellt sind. Anschließend wurde dieser angepasste Aufbau mithilfe mehrerer Voruntersuchungen validiert und die Vergleichbarkeit mit Messungen in einem wässrigen Elektrolytssystem überprüft.

Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit zwei unterschiedlichen Fragestellungen, die Lithium-Ionen-Kathoden betreffen. Für die erste wurde der Ladeprozess einer Kompositelektrode mittels LEIS verfolgt. Hierbei wurden anhand des lokalen ohmschen Widerstands und des lokalen Ladungsdurchtrittswiderstands Unterschiede zwischen verschiedenen Positionen auf der Elektrode beobachtbar. Die zweite Untersuchungsreihe umfasste die Betrachtung zweier unterschiedlicher im Vorfeld herbeigeführter Defekte an einer Kompositelektrode. Diese sollten zur weiteren Charakterisierung der Methode und zur räumlichen Orientierung auf der Elektrodenoberfläche verwendet werden – insbesondere durch die Differenz des lokalen ohmschen Widerstands zwischen leitender Elektrode und isolierendem Probenhalter wird dies an einer solchen Grenze ermöglicht. Außerdem konnten aus den erhaltenen Ergebnissen einige Eigenschaften der verwendeten Messspitze präzisiert werden. Insgesamt wurde gezeigt, dass das System nach den erfolgten Anpassungen grundsätzlich für die Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden im organischen Elektrolytmedium geeignet ist.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnisse</b>	<b>16</b>
Abkürzungen . . . . .	16
Formelzeichen . . . . .	18
Abbildungen . . . . .	19
Tabellen . . . . .	21
<b>1 Einleitung</b>	<b>23</b>
<b>2 Lithium-Ionen-Zellen</b>	<b>26</b>
2.1 Entwicklung und allgemeine Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen . . .	26
2.1.1 Entwicklung lithiumbasierter Energiespeicher . . . . .	26
2.1.2 Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	27
2.2 Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	29
2.2.1 Compositelektroden . . . . .	29
2.2.2 Separator-Elektrolyt-System . . . . .	35
2.2.3 Filmbildung durch Elektrolytzersetzung . . . . .	38
2.2.4 Unterschiedliche Zellgeometrien . . . . .	38
<b>3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie</b>	<b>40</b>
3.1 Physikalische Grundlagen zur Impedanz . . . . .	40
3.2 Impedanzspektroskopie an elektrochemischen Systemen . . . . .	43
3.2.1 Elektrochemische und elektrische Modelle . . . . .	43
3.2.2 EIS an Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	44
3.3 Analyse von Impedanzspektren . . . . .	45
3.3.1 Auftragungsmöglichkeiten . . . . .	45
3.3.2 Numerische Auswertung . . . . .	48
<b>4 Lokale elektrochemische Techniken</b>	<b>51</b>
4.1 Entwicklung elektrochemischer Rastersondenmethoden . . . . .	51
4.2 Lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	53
4.2.1 Stromdichte- und Potentialverteilungen . . . . .	54
4.2.2 Messprinzip . . . . .	55
4.3 Aufbau und Durchführung von LEIS-Experimenten . . . . .	59
4.3.1 Messspitze . . . . .	59
4.3.2 Geometrie der Messzelle . . . . .	62

4.3.3 Messung inhomogener Probenoberflächen . . . . .	64
4.3.4 Anwendungsbereiche der LEIS . . . . .	64
4.3.5 Lokale Messungen an Lithium-Ionen-Elektroden . . . . .	65
<b>5 Nutzung der LEIS an Lithium-Ionen-Elektroden</b>	<b>67</b>
5.1 Funktionsweise und Aufbau des Messsystems . . . . .	67
5.1.1 VersaSCAN <i>Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> . . . . .	67
5.1.2 Erforderliche Anpassungen des Aufbaus . . . . .	69
5.2 Verwendete Materialien . . . . .	73
5.3 Durchführung der Messungen . . . . .	73
5.3.1 Einstellungen für LEIS-Messungen . . . . .	75
5.3.2 Beurteilung der Einflüsse unterschiedlicher Variationen im Aufbau . . .	76
5.3.3 Lade- und Entladeprozesse der zu untersuchenden Elektroden . . . . .	82
<b>6 Ergebnisse der Vorversuche</b>	<b>83</b>
6.1 Betrachtung des Einflusses veränderbarer Parameter . . . . .	83
6.2 Grundsatzuntersuchungen an Metallfolien . . . . .	86
6.2.1 Streifen einer Kupferfolie . . . . .	86
6.2.2 Evaluation der Zellgeometrie durch die Vermessung einer Kupferfolie . .	88
<b>7 Ergebnisse I: Beobachtung des Ladeprozesses</b>	<b>95</b>
7.1 Experimentelle Durchführung . . . . .	95
7.1.1 Aufbau des Experiments und Durchführung der Messungen . . . . .	97
7.2 Erhaltene Spektren und Datenverarbeitung . . . . .	98
7.3 Verteilung der ermittelten Widerstände über die Elektrodenoberfläche . . . .	100
7.3.1 Ohmscher Widerstand . . . . .	100
7.3.2 Ladungstransferwiderstand . . . . .	102
7.4 Zusammenfassung zur Beobachtung des Ladeprozesses . . . . .	103
<b>8 Ergebnisse II: Untersuchung von Defekten</b>	<b>105</b>
8.1 Aufbau und Durchführung des Experiments . . . . .	105
8.1.1 Probenausrichtung und Messung der Oberflächentopographie . . . . .	106
8.1.2 Ladeprozess . . . . .	107
8.2 LEIS-Messungen und -Spektren . . . . .	109
8.2.1 Spektren . . . . .	110
8.2.2 Auswertung . . . . .	111
8.2.3 Veränderung der gemessenen Spektren über den Verlauf des Experiments	112
8.3 Ermittelte Parameter über den Defekten . . . . .	115
8.3.1 Ausgestanzter Bereich . . . . .	117
8.3.2 Bereich mit fehlender Beschichtung . . . . .	118
8.4 Detaillierte Untersuchung des ausgestanzten Bereichs . . . . .	119
8.4.1 Untersuchung mit einer höheren räumlichen Auflösung . . . . .	119
8.4.2 Untersuchung über einen erweiterten Frequenzbereich . . . . .	123

8.5 Zusammenfassung zur Untersuchung von Defekten . . . . .	126
<b>9 Fazit</b>	<b>128</b>
9.1 Zusammenfassung . . . . .	129
9.2 Ansätze für weiterführende Arbeiten . . . . .	130
<b>A Anhang</b>	<b>131</b>
A.1 Details zur Datenprozessierung und Auswertung der durchgeführten LEIS-Messungen . . . . .	131
A.2 Teilautomatisierte Verarbeitung der LEIS-Datensätze . . . . .	132
A.3 Perl-Skripte . . . . .	139

# Verzeichnisse

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AE	Arbeitselektrode
BLB	<i>Battery LabFactory Braunschweig</i>
BMS	Batteriemanagementsystem
C	C-Rate
CB	<i>Carbon Black</i> ; Leitruß
CC	<i>Constant Current</i> ; konstanter Strom – Ladetechnik für Lithium-Ionen-Zellen
CMC	Carboxymethylcellulose
CPE	<i>Contant Phase Element</i> ; Element zur Modellierung zeitkonstantenverteilter Doppelschichten mit einem Ersatzschaltbild
CV	<i>Constant Voltage</i> ; konstante Spannung – Ladetechnik für Lithium-Ionen-Zellen
CV	Cyclovoltammetrie
C <sub>6</sub>	Graphit
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRT	<i>Distribution of Relaxation Times</i> ; Methode zur Analyse von Impedanzspektren
D-Sub	<i>D-subminiature</i> ; Bauform eines Steckersystems
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
ESB	Ersatzschaltbild
GE	Gegenelektrode
GEIS	Galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie
IÖNC	Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie

Abkürzung	Bedeutung
LEIM	<i>Localized Electrochemical Impedance Mapping</i> ; lokale elektrochemische Impedanzmessungen bei einer einzelnen Frequenz
LEIS	<i>Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ; lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie
LiAsF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluoroarsenat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBF <sub>4</sub>	Lithiumtetrafluoroborat
LiClO <sub>4</sub>	Lithiumperchlorat
LiCoO <sub>2</sub>	Lithiumcobaltoxid
LiFePO <sub>4</sub>	Lithiumeisenphosphat
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Lithiummanganoxid
LMO	Lithiummanganoxid
LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	Lithiumnickelmangancobaltoxid
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorophosphat
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Lithiumtitanat
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OSP	<i>Non-contacting Optical Surface Profiling</i> ; optische Methode zur Analyse der Oberflächentopographie
PC	Propylencarbonat
PEIS	Potentiostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RDE	<i>Rotating Disk Electrode</i> ; rotierende Scheibenelektrode
RE	Referenzelektrode
SECM	<i>Scanning Electrochemical Microscopy</i> ; Elektrochemische Rastersondenmikroskopie
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> ; feste Schicht aus Elektrolytbestandteilen, die sich auf der Elektrodenoberfläche in Lithium-Ionen-Zellen bildet
SoC	<i>State of Charge</i> ; Ladungszustand
SRET	<i>Scanning Reference Electrode Technique</i>
SVET	<i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i>
UME	Ultramikroelektrode

## Formelzeichen

Abkürzung	Bedeutung	typische Einheit
$C$	Kapazität eines Kondensators	F
$C_{\text{eff}}$	effektive Kapazität der einem CPE zugrundeliegenden Doppelschicht	F
$C$	Kapazität einer elektrochemischen Zelle	mAh oder C
$d$	Abstand zwischen zwei Referenzelektroden bei lokal aufgelösten Messungen	$\mu\text{m}$ , mm
$E$	Stärke eines elektrischen Feldes	V/cm
$f$	Frequenz	Hz
$f_c$	charakteristische Frequenz	Hz
$h$	Höhe der Probe (bei Messung der Oberflächentopographie)	$\mu\text{m}$
$h_s$	Höhe der Messspitze (Abstand zwischen Spitze und Probe)	$\mu\text{m}$ , mm
$\tilde{I}$	Wechselstrom	A
$\hat{I}$	komplexer Wechselstrom	A
$i_{\text{lokal}}$	lokaler Strom	A
$\tilde{i}$	lokaler Wechselstrom	A
$K$	dimensionslose Frequenz	ohne Einheit
$Q$	Variable im CPE	$\text{s}^\alpha/\Omega$
$r$	radiale Position einer Messspitze auf einer Scheibenelektrode	m
$r_0$	Radius einer Scheibenelektrode	m
$R_{\text{CT}}$	Ladungstransferwiderstand	$\Omega$
$R_{\text{ohm}}$	ohmscher Widerstand	$\Omega$
$t$	Zeit	s
$U$	(Elektroden-)Potential bezüglich einer Referenzelektrode	V
$\tilde{U}$	Wechselspannung	V
$\hat{U}$	komplexe Wechselspannung	V
$Z$	Impedanz	$\Omega$
$ Z $	Betrag der Impedanz	$\Omega$
$Z_{\text{Re}}$	Realteil der Impedanz	$\Omega$
$Z_{\text{Im}}$	Imaginärteil der Impedanz	$\Omega$
$z$	lokale Impedanz	$\Omega$
$z_0$	lokale Grenzflächenimpedanz	$\Omega$
$z_e$	lokale ohmsche Impedanz	$\Omega$
$\alpha$	Variable im CPE	ohne Einheit

Abkürzung	Bedeutung	typische Einheit
$\varepsilon$	relative Permittivität	ohne Einheit
$\eta$	Viskosität	Pa s
$\kappa$	spezifische Elektrolytleitfähigkeit	mS/cm
$\tau$	Zeitkonstante eines RC-Glieds	s
$\Phi$	Potential	V
$\varphi$	Phasenwinkel	rad oder °
$\omega$	Kreisfrequenz	1/s

## Abbildungen

2.1	Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	27
2.2	Schematischer Aufbau einer Kompositelektrode . . . . .	30
2.3	Kristalline Struktur des Graphits und Prinzip der Interkalation von Lithiumionen . . . . .	34
3.1	Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene . . .	42
3.2	Schematische Darstellung der Phasengrenzen und Prozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Elektrode . . . . .	45
3.3	Schaltung aus einem Widerstand und einer Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator . . . . .	46
3.4	Modelliertes Impedanzspektrum in den zwei gängigen Darstellungsformen	46
4.1	Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle für LEIS-Messungen	55
4.2	Darstellung des Modells zu unterschiedlichen definierten lokalen Impedanztermen . . . . .	57
4.3	Vergleich der Dimensionen unterschiedlicher LEIS-Messspitzen . . . . .	60
4.4	Versuchsaufbau der Untersuchungen zur Messzellengeometrie . . . . .	63
4.5	Äquipotentiallinien über einer Elektrode mit inhomogen verteilten elektrochemischen Eigenschaften . . . . .	64
5.1	VersaSCAN-System nach einer Abbildung des Herstellers . . . . .	68
5.2	LEIS-Messspitze. . . . .	68
5.3	Anordnung der benötigten Komponenten . . . . .	69
5.4	Durchführungen in der Glovebox-Wand . . . . .	70

5.5	Experimenteller Aufbau von LEIS-Messungen mit dem VersaSCAN-System in Inertgasatmosphäre und mit organischem Elektrolyten . . . . .	71
5.6	Zugeschnittene und auf den Plexiglas-Probenhalter geklebte Elektrode vor dem Transfer in die Glovebox. . . . .	75
5.7	Einfluss des Abstandes Messspitze-Probe auf den ohmschen Anteil des Widerstands bei einer LEIS-Messung . . . . .	78
5.8	Nyquist-Plots von LEIS-Spektren an unterschiedlichen Positionen über einer Lithium-Ionen-Kathode . . . . .	80
6.1	Nyquist-Plots von LEIS-Spektren über einer Lithium-Ionen-Kathode mit unterschiedlichen Anregungsamplituden . . . . .	84
6.2	Nyquist-Plots von LEIS-Spektren über einer Lithium-Ionen-Kathode, bei denen die Elektrometer-Verstärkung variiert wurde . . . . .	85
6.3	Aufbau des Vorversuchs zur Untersuchung eines Kupferfolienstreifens . .	87
6.4	Betrag der Impedanz über dem Plexiglas-Probenhalter und Kupferfolienstreifen . . . . .	87
6.5	Oberflächentopographie der untersuchten blanken Kupferfolie . . . . .	88
6.6	Vergleich von Impedanzspektren einer blockierenden Elektrode an unterschiedlichen radialen Positionen . . . . .	89
6.7	Bode-Diagramm von Impedanzspektren, die an verschiedenen radialen Positionen aufgenommen wurden . . . . .	91
6.8	Schematische Darstellung der Anordnung der an blanker Kupferfolie durchgeführten LEIS-Messungen . . . . .	92
6.9	Verteilung des ohmschen Widerstandes $R_{\text{ohm}}$ über einer rechteckigen Fläche der untersuchten blanken Kupferfolie . . . . .	92
6.10	Verteilung des ohmschen Widerstandes $R_{\text{ohm}}$ über einer Linie der untersuchten blanken Kupferfolie . . . . .	93
7.1	Oberflächentopographie der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode . . . .	96
7.2	Experimenteller Aufbau zur Untersuchung einer Lithium-Ionen-Kathode bei unterschiedlichen Ladungszuständen . . . . .	96
7.3	Ladeschritte an der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode . . . . .	97
7.4	Ersatzschaltbild, das zum Fit der erhaltenen Spektren genutzt wurde . . .	98
7.5	Impedanzspektren an verschiedenen Stellen auf der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode bei unterschiedlichen Ladungszuständen . . . . .	99
7.6	Verteilung des ohmschen Widerstands auf der untersuchten Elektrodenfläche . . . . .	100
7.7	Verteilung des Ladungstransferwiderstands auf der untersuchten Elektrodenfläche . . . . .	103
8.1	Fotos der untersuchten Kompositelektrode mit den mechanisch manipulierten Bereichen . . . . .	106



8.2	Oberflächentopographie der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode mit den Beschädigungen der Oberfläche . . . . .	107
8.3	Lade- und Entladeprozess der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode . . .	108
8.4	Ausgewählte Impedanzspektren über unterschiedlichen Oberflächen bei verschiedenen Ladungszuständen . . . . .	110
8.5	Ersatzschaltbilder, die zum Fit der erhaltenen Spektren genutzt wurden . .	111
8.6	Vier Spektren aus unterschiedlichen Phasen des Experiments mit Filtergebnissen . . . . .	112
8.7	Nyquist-Plots und Bode-Diagramme der Impedanzspektren über der vermessenen Lithium-Ionen-Kathode zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments . . . . .	113
8.8	Gefittete Widerstände und CPE-Parameter der Spektren . . . . .	114
8.9	Berechnete Werte für die effektive Kapazität und die Zeitkonstante aus den Spektren . . . . .	115
8.10	Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter der Messung LEIS 1 . . .	117
8.11	Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter der Messung LEIS 2a . .	119
8.12	Darstellung der Widerstände sowie CPE-Parameter gegen die x-Koordinate	120
8.13	Gefittete Ergebnisse des Widerstands $R_0$ in Relation zu dem ausgestanzten Bereich . . . . .	122
8.14	Darstellung des Widerstands $R_0$ sowie der Ableitung nach dem Ort . . . .	123
8.15	Sechs lokal über einen größeren Frequenzbereich aufgenommene Impedanzspektren . . . . .	124
8.16	Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter der Messung LEIS 2b . .	125

## Tabellen

2.1	Typische kommerziell verwendete Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Kathoden und einige ihrer Eigenschaften. . . . .	32
2.2	Strukturen und Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel . . . . .	37
5.1	Verwendete Materialien. . . . .	74
8.1	Zusammenfassung der Parameter für LEIS-Messungen an einer Kathode mit zwei Fehlstellen . . . . .	109



# 1 Einleitung

Während in der Politik noch über Existenz und Ursachen eines menschengemachten Klimawandels diskutiert wird, befassen sich unterschiedliche wissenschaftliche Disziplinen bereits seit Längerem mit Methoden zur CO<sub>2</sub>-neutralen Energiegewinnung und -speicherung. Im Gegensatz zur Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen haben regenerative Techniken wie Photovoltaik- oder Windkraftanlagen jedoch häufig den Nachteil, dass die in das Stromnetz eingespeiste Energiemenge sowohl tages- als auch jahreszeitenabhängig fluktuiert. Eine dem Bedarf angepasste Energieversorgung kann demnach lediglich mithilfe von Puffertechnologien erreicht werden. Zu den hierfür relevanten Technologien zählen neben Batterien beispielsweise Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher oder Power-to-X-Konzepte [1].

Zusätzlich zur Verwendung für die Zwischenspeicherung regenerativ gewonnener elektrischer Energie werden moderne Batterien in mehreren weiteren Bereichen verwendet. So basiert der Erfolg portabler elektronischer Geräte, wie Mobiltelefonen, Kameras, Tablet- oder Laptop-Computern in den letzten Jahrzehnten unter anderem auf der Entwicklung von Batterien mit ausreichenden Energie- und Leistungsdichten. Auch die zunehmende Akzeptanz und Nutzung elektrisch betriebener Fahrzeuge ist nur durch die Verfügbarkeit geeigneter Batteriesysteme möglich. Der Energiegehalt einer solchen Batterie muss eine adäquate Reichweite für das Fahrzeug ermöglichen, während die erreichbare Beschleunigung neben dem Motor von der Leistungsabgabe des Batteriesystems abhängt.

Diese Anforderungen werden heutzutage am besten von Lithium-Ionen-Batteriesystemen erfüllt. Die Technologie, die bereits seit den 1970er Jahren entwickelt und 1991 kommerzialisiert wurde [2], weist im Vergleich zu vorangegangenen Technologien höhere Energie- und Leistungsdichten sowie das Ausbleiben eines Memory-Effekts auf. In den vergangenen Jahrzehnten wurden Lithium-Ionen-Zellen und ihre Komponenten insbesondere hinsichtlich ihrer Lebensdauer weiterentwickelt, sodass sie nun einen Großteil der mobil verwendeten elektrochemischen Speicher ausmachen. Aufgrund des steigenden Bedarfs an leistungsstarken Energiespeichersystemen wird außerdem die Entwicklung weiterer Technologien wie Feststoffbatterien [3], Lithium-Schwefel- [4] oder Lithium-Luft-Systemen [5] verfolgt.

## Lithium-Ionen-Zellen und Möglichkeiten zur Charakterisierung ihrer Elektroden

Zwei der wesentlichen Bestandteile von Lithium-Ionen-Zellen sind die beiden gegensätzlich polarisierten Elektroden: die positive Kathode und die negative Anode. Der Aufbau dieser Elektroden ähnelt sich prinzipiell; es werden lediglich unterschiedliche Materialien verwendet. Sie bestehen jeweils aus einer dünnen Metall-Ableiterfolie, auf die eine Schicht aus elektrochemisch aktivem Material, einem leitfähigen Additiv und einem polymeren Binder aufgetragen ist. Die technische Fertigung solcher Elektroden erfolgt in automatisierten Anlagen, in denen die Beschichtung kontinuierlich auf lange Folienbahnen aufgetragen wird. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit hergestellter Elektroden werden verschiedene Fertigungsparameter wie die Beschichtungsdicke oder die Beschaffenheit der Beschichtungsoberfläche häufig bereits während des Herstellprozesses *in situ* analysiert. Eine solche Prozessanalytik ermöglicht die Identifizierung von Fertigungsfehlern. Deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden und der später daraus entstehenden Zelle kann aus diesen Ergebnissen jedoch nicht unmittelbar abgeleitet werden. Dies ist einer der Gründe für die Entwicklung orts aufgelöster elektrochemischer Techniken zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden, die auf Basis unterschiedlicher Messprinzipien entwickelt werden [6–8].

Eine Technik, bisher noch nicht für die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Systemen verwendet wurde, ist die sogenannte lokal aufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie (LEIS). Hierbei wird ein Anregungssignal in Form einer Wechselspannung an die zu untersuchende Probe angelegt und das Antwortsignal eines lokal begrenzten Bereichs gemessen. Da die zugrundeliegende elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), bei der ein über die Gesamtfläche summiertes Signal betrachtet wird, bereits zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen und -Elektroden sowie zur Aufklärung ablaufender Reaktionen genutzt wird [9, 10], werden bei der Untersuchung der Elektroden mittels LEIS ähnliche, zusätzlich orts aufgelöste, Ergebnisse erwartet.

### Ziel und Inhalt der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erste Versuche zur Betrachtung von Lithium-Ionen-Elektroden mit LEIS geplant, durchgeführt und dokumentiert. Da die zuvor verfügbaren LEIS-Systeme hauptsächlich zur Untersuchung von Korrosionsphänomenen im wässrigen Medium genutzt werden, war hierfür zunächst die Integration des Aufbaus in eine Inertgasatmosphäre und die Überführung des Messsystems in ein organisches Elektrolytssystem notwendig.

Die Arbeit umfasst neben der Darstellung einiger theoretischer Grundlagen zu Lithium-Ionen-Zellen, EIS im Allgemeinen und LEIS im Speziellen (Kapitel 2 bis 4) die Beschrei-

bungen der notwendigen Anpassungsarbeiten mit den zugrundeliegenden Überlegungen (Kapitel 5) sowie ausgewählte Vorversuche, die zum Verständnis des experimentellen Aufbaus beitragen (Kapitel 6). In den Kapiteln 7 und 8 werden zwei Experimente an Lithium-Ionen-Kathoden vorgestellt, deren Ergebnisse auf die Nutzbarkeit von LEIS zur Untersuchung solcher Elektroden schließen lassen.

## 2 Lithium-Ionen-Zellen

Damit der Aufbau und die Durchführung der Experimente an Lithium-Ionen-Elektroden sowie die Deutung der Messergebnisse nachvollziehbar werden, ist ein grundsätzliches Verständnis der Funktionsweise des untersuchten Systems notwendig. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Überblick über die Entwicklung, die Funktionsweise und den Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen und -Elektroden gegeben.

Ein Lithium-Ionen-Akkumulator, beziehungsweise eine Lithium-Ionen-Batterie<sup>1</sup>, ist aus mehreren, hinsichtlich der genutzten Materialien und des Aufbaus identischen, Lithium-Ionen-Zellen aufgebaut. Durch unterschiedliche Verschaltungen der Zellen können verschiedene Betriebsspannungen und Leistungscharakteristika für die gesamte Batterie erzielt werden. Da sich diese Arbeit mit der Untersuchung lokal aufgelöster Elektroden-eigenschaften beschäftigt, deren Einflussbereich sich auf die Zelle beschränkt, wird der Fokus dieses theoretischen Teils auf der Funktionsweise und den Eigenschaften einer einzelnen Lithium-Ionen-Zelle und ihrer Komponenten liegen.

### 2.1. Entwicklung und allgemeine Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen

#### 2.1.1. Entwicklung lithiumbasierter Energiespeicher

Lithium (Li) ist als drittes Element des Periodensystems das leichteste Metall und weist darüber hinaus mit  $-3,04\text{ V}$  gegen die Standardwasserstoffelektrode das niedrigste Redoxpotential [11] der elektrochemischen Spannungsreihe auf, sodass bei seiner Verwendung zur Speicherung elektrischer Energie besonders hohe Energie- und Leistungsdichten erreicht werden können – ein Konzept, das bereits seit den 1970er Jahren verfolgt wird [12, 13]. Zunächst wurden Primärelemente mit einer Lithiumanode entwickelt und 1972 von der Firma Sanyo kommerzialisiert [14]. Aufgrund von Sicherheitsaspekten konnten sich auf einem ähnlichen Aufbau basierende Sekundärelemente jedoch nicht durchsetzen. Die

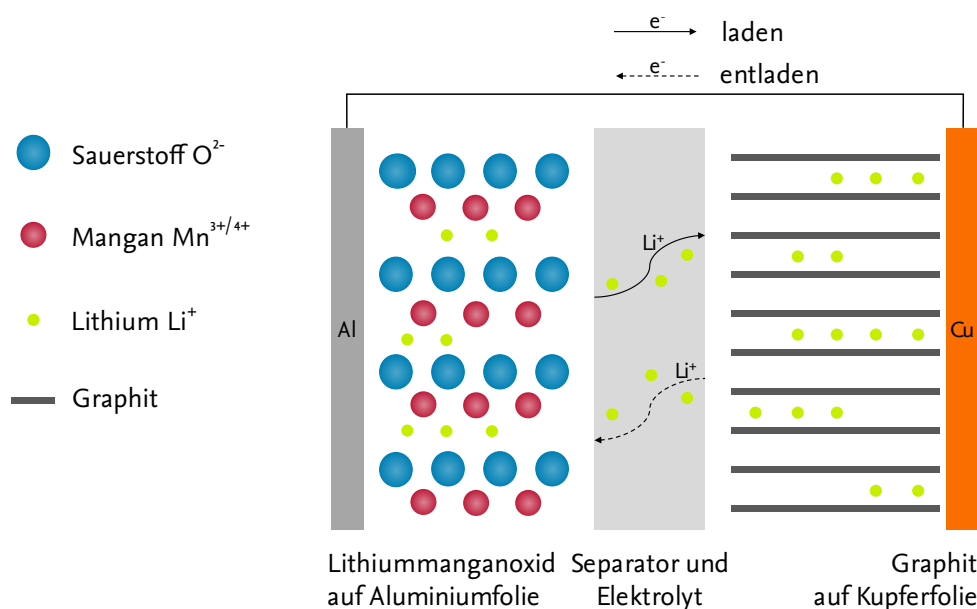
---

<sup>1</sup>Diese Bezeichnung hat sich in Anlehnung an das im englischen Sprachraum gebräuchliche „battery“ trotz der nicht ganz passenden Bedeutung (eine „Batterie“ bezeichnet im Deutschen traditionell ein nicht-wiederaufladbares Primärelement) in den meisten Bereichen durchgesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

erste reversible Lithium-Interkalationszelle, die in weiten Teilen den heute kommerziell verwendeten ähnelt, wurde 1991 von der Firma Sony vorgestellt. Sie bestand aus einer Lithiumcobaltoxid-Kathode und einer Kohlenstoff-Anode, in die Lithiumionen reversibel eingelagert werden können.

### 2.1.2. Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle

Die Funktion von Lithium-Ionen-Zellen basiert auf der Fähigkeit der vorliegenden Lithiumionen, sich reversibel in die Aktivmaterialien der Anode sowie der Kathode einzulagern [15]. Während der Lade- und Entladeprozesse bewegen sich die Ionen als Ladungsträger innerhalb der Zelle. Die Oxidations- und Reduktionsreaktionen laufen dabei nicht an den mobilen Ladungsträgern, sondern an den festen Elektroden ab. Wegen dieses Grundprinzips der reversiblen Einlagerung in die Elektroden werden Lithium-Ionen-Batterien auch als Interkalationsbatterien bezeichnet. Die Bezeichnung „Lithium-Ionen-Batterie“ begründet sich vor allem darauf, dass das in den Zellen vorliegende Lithium stets in seiner ionischen Form vorliegt und selbst nicht zu metallischem Lithium reduziert wird.

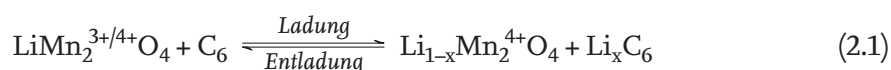


**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung von Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle mit Lithiummanganoxid als Kathodenaktivmaterial und Graphit als Anodenaktivmaterial.

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau sowie die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle schematisch am Beispiel einer typischen Aktivmaterialkombination aus Lithiummanganoxid

( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) auf der Kathodenseite und Graphit auf der Anodenseite dargestellt<sup>2</sup>. Neben den beiden Elektroden, an denen während der Lade- und Entladevorgänge Reduktion und Oxidation stattfinden, besteht die Zelle aus einem Separator-Elektrolyt-System, das die beiden gegensätzlich polarisierten Elektroden elektrisch voneinander isoliert und so einen Kurzschluss verhindert. Je nach Zelltyp können hier verschiedene Separatormaterialien Verwendung finden. Die Elektrolytlösung, mit der der Separator sowie die poröse Struktur der Elektroden getränkt sind, gewährleistet die Beweglichkeit der Lithiumionen zwischen den beiden Elektroden. Der Transport der freiwerdenden Elektronen wird durch Stromableiterfolien, auf die die Aktivmaterialien aufgebracht sind, und den äußeren Stromkreis ermöglicht.

Im entladenen Zustand der Zelle liegen die Lithiumionen in der Kathode vor. Durch das Anlegen eines Potentials über den äußeren Stromkreis kann die Zelle geladen werden: Während dieses Prozesses werden die Übergangsmetallionen in der Kathode (hier Manganionen) oxidiert und geben Elektronen ab, die über den äußeren Stromkreis zur Anode geleitet werden. Gleichzeitig deinterkalieren die Lithiumionen aus dem Aktivmaterial und bewegen sich durch den Separator-Elektrolyt-Raum zur Anode, in deren Struktur sie eingelagert werden. Durch die Aufnahme der ankommenden Elektronen wird die Anode reduziert, sodass das Ladungsgleichgewicht gewahrt bleibt. Aufgrund der Reversibilität dieser Prozesse laufen sie während des Entladeprozesses in die entgegengesetzte Richtung ab. Die elektrochemische Reaktion für eine Lithium-Ionen-Zelle mit dieser Aktivmaterialkombination wird durch Gleichung 2.1 wiedergegeben:



Im folgenden Unterkapitel werden die unterschiedlichen Komponenten einer Lithium-Ionen-Zelle sowie ihr Aufbau und ihre Funktion während des Lade-/Entladeprozesses näher betrachtet.

<sup>2</sup>Da die stattfindenden elektrochemischen Reaktionen reversibel ablaufen, müssten die Bezeichnungen „Anode“ und „Kathode“ theoretisch für den Lade- und Entladeprozess wechselnd definiert werden. Um Verwechslungen vorzubeugen hat es sich etabliert, die Benennung nach der Funktion während der Entladung auch für den Ladevorgang beizubehalten. Das bedeutet, dass die Bezeichnung „Kathode“ für die Elektrode genutzt wird, die während des Entladevorgangs der Zelle reduziert und während des Ladevorgangs oxidiert wird.

Eine Möglichkeit zur eindeutigen Bezeichnung der Elektroden ist die Verwendung der Begriffe „positive Elektrode“ für die Kathode und „negative Elektrode“ für die Anode, die durch die Einzelelektrodenpotentiale eindeutig definiert sind. Diese wird jedoch nur in wenigen Publikationen zu Lithium-Ionen-Zellen genutzt.



## 2.2. Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen

### 2.2.1. Kompositelektroden

Die wesentlichen Bestandteile einer Lithium-Ionen-Zelle sind die beiden Elektroden, an denen die eigentliche elektrochemische Reaktion abläuft und so elektrische Energie gespeichert und wieder freigesetzt wird. Sie bestehen im Allgemeinen aus mehreren festen Materialien, die gemeinsam die sogenannte Kompositelektrode bilden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich zunächst mit dem Aufbau und den typischerweise verwendeten Aktivmaterialien solcher Elektroden sowie deren Eigenschaften; im Anschluss wird die Fertigung von Kompositelektroden skizziert und eine kurze Übersicht zu Möglichkeiten für das Auftreten von Inhomogenitäten gegeben.

#### Aufbau

Die zumeist verwendeten Kompositelektroden bestehen im Allgemeinen aus den folgenden Komponenten:

- Aktivmaterial

Das Aktivmaterial ist die redoxaktive Komponente in der Elektrode. An dem Material findet die elektrochemische Reaktion statt und Lithiumionen werden einbeziehungsweise ausgelagert.

- Leitfähigkeitsadditiv

Da viele Aktivmaterialien (besonders im Bereich der Kathoden) eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wird den Elektroden ein Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Dieses besteht zumeist aus Rußpartikeln mit großer Oberfläche, sodass innerhalb der Elektrode Leitfähigkeitspfade ausgebildet werden können (vgl. Abb. 2.2).

- Binder

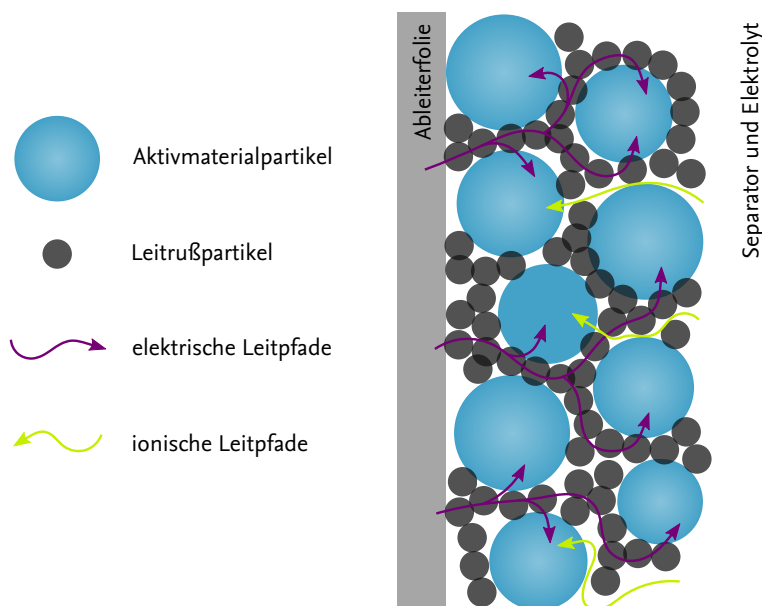
Um eine ausreichende mechanische Stabilität zu erreichen, werden die pulverförmigen Aktivmaterialien und Leitfähigkeitszusätze mithilfe eines polymeren Binders fixiert. Der Binder gewährleistet einerseits die Haftung der Partikel untereinander und andererseits an der metallischen Stromableiterfolie, auf die die Elektrodenmaterialien aufgebracht werden. Das meistgenutzte Bindermaterial ist Polyvinylidenfluorid (PVDF), da es eine besonders gute chemische und elektrochemische Stabilität in dem in Lithium-Ionen-Zellen vorliegenden Milieu aufweist. Darüber

hinaus gibt es verschiedene Ansätze, Bindersysteme auf Basis nachwachsender Rohstoffe, wie beispielsweise mit Carboxymethylcellulose (CMC) zu entwickeln [16, 17].

#### ■ Stromableiterfolie

Als Stromableiter dient in den Elektroden eine dünne Metallfolie aus Kupfer (auf Anodenseite) beziehungsweise Aluminium (auf Kathodenseite). Diese Folie bietet Stabilität für die Elektrode und steht im elektrischen Kontakt mit dem Netzwerk aus Rußpartikeln, sodass die Elektronen auf den äußeren Stromkreis abgeleitet werden können.

Aus diesen Bestandteilen ergibt sich ein poröses Netzwerk aus Feststoffpartikeln, die durch polymere Verbindungen zusammen- und auf der Ableiterfolie gehalten werden. In Abbildung 2.2 ist der Aufbau einer solchen Elektrode schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.2.:** Schematischer Aufbau einer Kompositelektrode sowie Darstellung der elektrischen sowie ionischen Leitfähigkeit darin, adaptiert aus [18].

Damit die Ein- und Auslagerung von Lithiumionen nach der in Gleichung 2.1 dargestellten elektrochemischen Reaktion mit möglichst geringen Überspannungen ablaufen kann, muss sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit innerhalb der Kompositelektrode gewährleistet sein. Die elektrische Leitfähigkeit wird, wie bereits erläutert, durch die Zugabe eines leitfähigen Additivs ermöglicht. Die hierfür verwendeten Rußpartikel besitzen eine große spezifische Oberfläche und können so elektrisch leitende Pfade innerhalb des Partikel-Netzwerks aufbauen. Auf diese Weise können die für die Reaktion benötigten Elektronen von der Ableiterfolie zum Aktivmaterialpartikel bzw. in die umgekehrte Richtung transportiert werden, wie in Abbildung 2.2 durch die elektrischen

Pfade angedeutet. Die benötigte ionische Leitfähigkeit wird durch die poröse Struktur der Elektrode erreicht: die flüssige Elektrolytlösung, in der ein geeignetes Lithiumsalz in ausreichender Konzentration gelöst ist, dringt in diese Poren ein, sodass genügend Ladungsträger für ionische Transportprozesse zur Verfügung stehen. Durch den direkten ionischen Kontakt von Kathodenaktivmaterial, Separator-Elektrolyt-System und Anodenaktivmaterial wird so die Migration der Lithiumionen zwischen den beiden Elektroden und damit die reversible Lade-Entlade-Reaktion ermöglicht.

### Aktivmaterialien für die positive Elektrode

Als Aktivmaterial in Lithium-Ionen-Kathoden können zahlreiche unterschiedliche Verbindungen genutzt werden. Die meisten davon sind kristalline Lithium-Übergangsmetallverbindungen, deren Gitterstruktur während der Lithiumein- und -auslagerung weitestgehend erhalten bleibt. Übergangsmetalle bieten den Vorteil, dass sie mehrere stabile Oxidationsstufen aufweisen und während der ablaufenden Redoxreaktion reversibel oxidiert und reduziert werden können.

Während des Ladevorgangs werden die Übergangsmetallionen des Aktivmaterials oxidiert, wenn die Elektronen aufgrund der anliegenden Spannung über den äußeren Stromkreis abgegeben werden. Die Lithiumionen deinterkalieren aus dem Aktivmaterial in die Elektrolytlösung, wo sie von den Lösungsmittelmolekülen solvatisiert und durch den Separator auf die Anodenseite transportiert werden. Bei der anschließenden Entladung interkalieren die Lithiumionen zurück in das Kathodenaktivmaterial, wo sie in die Kristallstruktur des Minerals eingelagert werden. Aufgrund ihres höheren Redoxpotentials und der daraus resultierenden Elektronenaffinität nehmen die Übergangsmetallionen die Elektronen auf und werden so reduziert. Die häufig schlechten elektrischen und ionischen Leitfähigkeiten der verwendeten Aktivmaterialien lassen sich zum Teil kompensieren, indem Nanopartikel, speziell synthetisierte Nanodrähte oder mesoporöse Partikel verwendet und so die Transportwege innerhalb des Aktivmaterials minimiert werden [40, 41]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Nebenreaktionen auf den Partikeloberflächen, wie z. B. Filmbildung oder die Degeneration des Materials, durch die damit einhergehende größere Gesamtoberfläche verstärkt werden können. Zur Unterdrückung dieser unerwünschten Effekte gibt es unterschiedliche Ansätze, die Oberflächen der Aktivmaterialpartikel durch das Aufbringen dünner Beschichtungen zu passivieren [42, 43].

Die kristallinen Verbindungen, die für die Anwendung in Interkalationskathoden für Lithium-Ionen-Zellen geeignet sind, können anhand ihrer Kristallstruktur in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. In Tabelle 2.1 sind einige kommerziell verwendete Kathodenmaterialien aus den unterschiedlichen Gruppen (geschichtete Oxide, Spinellstruktur und Olivinstruktur) mit ihren charakteristischen Eigenschaften sowie einigen Vor- und Nachteilen aufgeführt. Diese Zusammenfassung soll zur Einordnung der Eigenschaften

**Tabelle 2.1.:** Typische kommerziell verwendete Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Kathoden und einige ihrer Eigenschaften.

Verbindung	Kristallstruktur	theoretische spezifische Kapazität [mAh/g]	Potential vs. Li/Li <sup>+</sup> [V]	Diffusions- koeffizient der Lithiumionen [cm <sup>2</sup> /s]	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
LiCoO <sub>2</sub>	Schichtoxid	274 [19]	3,8 [20]	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$ [21]	$\sim 10^{-3}$ [22]
<p>LiCoO<sub>2</sub> war das erste kommerziell verwendete Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen, das auch heute noch in vielen Bereichen genutzt wird [23, 24].</p> <p>Vorteile: hohe theoretische Kapazität, geringe Selbstentladung, hohe Entladespannung, gute Zyklenstabilität</p> <p>Nachteile: relativ teuer, geringe thermische Stabilität, Kapazitätsverlust bei hohen Entladeströmen oder starker Entladung</p>					
LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub>	Schichtoxid	280 [25]	3,7 [20]	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$ [26]	$\sim 10^{-8}$ [26]
<p>Zur Verbesserung der Stabilität und Minderung der Materialkosten wurden Schichtoxide mit unterschiedlichen Übergangsmetallzusammensetzungen entwickelt und untersucht (teilweise oder vollständige Substitution von Co mit Ni, Mn oder Al). LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> ist eins dieser Schichtoxide, das sich auch kommerziell durchsetzen konnte. Die Übergangsmetallionen liegen zunächst als Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> und Mn<sup>4+</sup> vor; während des Ladevorgangs werden die Ni- und Co-Ionen bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert [27].</p> <p>Vorteile: hohe reversible Kapazität (durch die Synthese makroporöser Partikel konnten 234 mAh/g [28] erreicht werden), gute Zyklenstabilität [19], geringere Materialkosten durch Reduzierung des Co-Anteils [24]</p> <p>Nachteile: etwas schlechtere C-Ratenfähigkeit als LiCoO<sub>2</sub> [29]</p>					
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinell	148 [30]	4,1 [20]	$\sim 3 \cdot 10^{-10}$ [31]	$\sim 10^{-4}$ [32]
<p>Vorteile: gut verfügbare, günstige und relativ umweltfreundliche Zusammensetzung [33], hohe ionische Leitfähigkeit (in der Spinellstruktur können die Lithiumionen in allen drei Dimensionen durch den Kristall diffundieren)</p> <p>Nachteile: durch irreversible Nebenreaktionen mit dem flüssigen Elektrolyten können sich Mn-Ionen lösen und an der Anode die SEI (s. S. 38) beschädigen [33]</p>					
LiFePO <sub>4</sub>	Olivin	170 [34]	3,4 [20]	$\sim 2 \cdot 10^{-14}$ [35]	$\sim 10^{-9}$ [36]
<p>Vorteile: hohe thermische Stabilität [37, 38] und hohe C-Ratenbeständigkeit [39], gute Verfügbarkeit</p> <p>Nachteile: relativ geringes Entladepotential, geringe elektrische und ionische Leitfähigkeit (die Lithiumionen können nur in einer Raumrichtung durch die Olivinstruktur diffundieren) – Transportlimitationen können z. T. durch die Verwendung von Nanopartikeln umgangen werden [36]</p>					

der unterschiedlichen Kathodenmaterialien, die für die in den Kapiteln 6 bis 8 gezeigten Experimente genutzt wurden, beitragen.

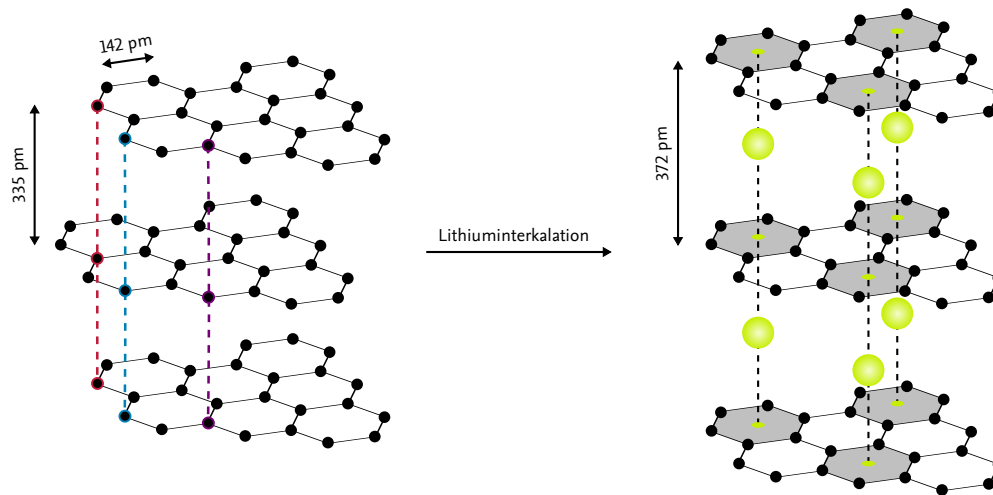
### Aktivmaterialien für die negative Elektrode

Als Anodenaktivmaterial wäre metallisches Lithium als leichtestes Metall und Element mit dem niedrigsten Redoxpotential besonders geeignet: die Energie- und Leistungsdichte der Zelle würde durch das geringe Gewicht der Anode sowie das große Spannungsfenster maximiert. Da elementares Lithium jedoch ein hochreaktives Metall ist, ergeben sich aus seiner Verwendung einige Schwierigkeiten.

Hierzu zählt, dass sich die Lithiumionen bei der Reduktion zu elementarem Lithium während des Ladeprozesses nicht als kompakte Schicht auf der Elektrodenoberfläche abscheiden, sondern ein fein verteiltes Netz aus Lithiumdendriten bilden. Dieses ist aufgrund der hohen Oberfläche besonders reaktiv und stellt ein Sicherheitsrisiko dar. Darüber hinaus können sich durch die wiederholte Ladung und Entladung der Zelle Teile dieses Netzes von der Anode lösen und elektrochemisch inaktiv werden, während die chemische Reaktivität erhalten bleibt. Je nach verwendetem Separatormaterial kann es außerdem zu einem internen Kurzschluss der Zelle kommen, wenn das Lithiumnetz bis zum Separator wächst und diesen zerstört. Dies ist häufig mit einem sogenannten *thermal runaway*, also einem thermischen Durchgehen der Zelle, verbunden. Diese Schwierigkeiten bei der Verwendung von Lithium als Anodenmaterial wurden bereits zu Beginn der Entwicklung lithiumbasierter Energiespeicher beobachtet [44, 45]. Die Ansätze, die Problematik der dendritischen Abscheidung von Lithium zu umgehen, reichen von der Untersuchung unterschiedlicher Additive für den verwendeten Elektrolyten [46] über die Modifikation der Lithium-Oberfläche (z. B. durch die Aufbringung einer künstlichen SEI) [47] bis hin zur Erprobung von Festelektrolyten aus unterschiedlichen Polymeren [48] oder keramischen Materialien [49].

Da sich die Verwendung metallischen Lithiums als Anodenmaterial dennoch bisher nicht durchsetzen konnte, werden in kommerziellen Zellen auch auf der Anodenseite Interkalationsmaterialien genutzt. Hierfür werden bereits seit den 1990er Jahren kohlenstoffbasierte Materialien verwendet, in die die Lithiumionen reversibel eingelagert werden können. Das am häufigsten verwendete Material ist hierbei Graphit: Hier können die Lithiumionen in die relativ großen Abstände zwischen den Graphenschichten eintreten und die negativen Ladungen, die durch die Reduktion des Elektrodenmaterials im Material vorliegen, werden über das  $\pi$ -Elektronensystem der  $sp^2$ -hybridisierten Atome innerhalb einer solchen Schicht delokalisiert stabilisiert. Die maximale Stöchiometrie, die durch die Interkalation von Lithiumionen in die Graphitstruktur erreicht werden kann, beträgt  $LiC_6$ , sodass sich eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g ergibt. Während dieser Einlagerung werden die Abstände zwischen den Graphen-Schichten durch das ein-

tretende Lithium von 335 pm auf 372 pm aufgeweitet [50], sodass es zu einer Volumenänderung von bis zu 10 % kommt [51], wie in Abbildung 2.3 deutlich wird:



**Abbildung 2.3.:** Kristalline Struktur des Graphits und Prinzip der Interkalation von Lithiumionen in die Schichten, adaptiert aus [51] und [52].

Neben der kristallinen Kohlenstoffmodifikation Graphit werden weitere Kohlenstoffmaterialien als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen verwendet. Für manche Anwendungen eignet sich beispielsweise amorpher Kohlenstoff, der auch als *Hard Carbon* bezeichnet wird und aus einer Mischung von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, durch die die Struktur sowie die Eigenschaften des Materials verändert werden. Amorpher Kohlenstoff besteht aus kleinen, ungeordneten graphitischen Bereichen, in die Lithiumionen nach dem gleichen Prinzip wie im Graphit eingelagert werden können, die jedoch ohne die für Graphit typische kristalline Fernordnung vorliegen. Zwischen diesen graphitischen Bereichen bilden sich Mikroporen [53], in denen sich zusätzliche Lithiumionen anlagern können. So kann mit amorphen Kohlenstoffmaterialien eine deutlich höhere spezifische Kapazität von bis zu 675 mAh/g [54] erreicht werden.

Die Interkalation von Lithium sowohl in Graphit als auch in amorphe Kohlenstoffe läuft in einem Potentialbereich nahe der Abscheidung metallischen Lithiums ab. Dies bietet einerseits den Vorteil einer großen Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode und einer daraus folgenden hohen Energie- und Leistungsdichte. Andererseits besteht so durch die Ladung mit zu hohen Strömen oder einer Überladung der Zelle die Gefahr der Abscheidung elementaren Lithiums auf der Anodenoberfläche – diese kann jedoch durch eine Überdimensionierung der verwendeten Anode sowie die Verwendung eines entsprechend programmierten Batteriemanagementsystems (BMS) reduziert werden.

Neben den beschriebenen kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien werden zahlreiche weitere Substanzen für die Verwendung in Lithium-Ionen-Anoden untersucht. Vielversprechende Ergebnisse wurden hierbei beispielsweise mit Lithiumtitanat ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) erzielt, das durch seine thermische Stabilität, hohe C-Ratenfähigkeit und lange Lebensdauer trotz der eher geringen Zellspannung sowie spezifischen Kapazität für diverse Anwendungen geeignet ist [24].

### Inhomogenitäten in der Kompositelektrode

Im Allgemeinen besteht die Fertigung von Lithium-Ionen-Kompositelektroden aus vier wesentlichen Prozessschritten: dem Mischen der Ausgangsmaterialien, der Beschichtung auf die Ableiterfolie, der Trocknung sowie der Verdichtung. Auch bei weitestgehender Kontrolle dieser Prozesskette und der Durchführung aller Fertigungsschritte bei optimalen Bedingungen sind in einem komplexen System wie einer solchen Elektrode Fertigungsfehler in Form von Inhomogenitäten möglich. Viele solcher Inhomogenitäten können mithilfe unterschiedlicher Methoden wie z. B. Höhenmessungen der Beschichtung oder optischer Verfahren zur Beurteilung der Elektrodenoberfläche detektiert und die betreffenden Elektrodenstücke aussortiert werden. Dennoch wäre es hilfreich, den Einfluss der Inhomogenitäten auf das elektrochemische Verhalten von Elektrode und Zelle beurteilen zu können.

Darüber hinaus ergeben sich aus dem Aufbau der Elektrodenbeschichtung als Kompositmaterial Oberflächeninhomogenitäten, deren lokales elektrochemisches Verhalten wertvolle Erkenntnisse für zukünftige Arbeiten an Lithium-Ionen-Elektroden liefern könnten. Eine Technik, mit der solche orts aufgelösten Untersuchungen möglich werden könnten, ist die lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie, mit deren Anwendung auf Lithium-Ionen-Elektroden sich diese Arbeit beschäftigt.

### 2.2.2. Separator-Elektrolyt-System

Neben den Elektroden ist der mit flüssiger Elektrolytlösung getränkte Separator ein wesentliches Element einer Lithium-Ionen-Zelle. Das Separator-Elektrolyt-System sorgt einerseits durch die in der Lösung vorliegenden Lithiumionen für den Ionenaustausch zwischen den gegensätzlich polarisierten Elektroden, andererseits trennt der feste Separator die beiden Elektroden elektrisch voneinander, um einen Kurzschluss zu vermeiden. Eine Möglichkeit, die Funktionen von Elektrolyt und Separator miteinander zu kombinieren und die Schwierigkeiten, die durch die Verwendung einer flüssigen Elektrolytlösung entstehen (z. B. Auslaufen oder Verdampfen einer entzündlichen organischen Flüssigkeit bei Beschädigung des Zellgehäuses), zu vermeiden, besteht in der Entwicklung von Feststoffelektrolyten. Diese können entweder aus einer Polymerschicht, in der ein geeignetes Li-



thiumsals gelöst ist [48], oder aus lithiumhaltigen Keramiken [49] bestehen. In beiden Fällen ist die Beweglichkeit der Lithiumionen in ihrer Matrix entscheidend für die Verwendbarkeit des Materials, da ein gehinderter Ladungstransport zwischen den Elektroden die Leistungsfähigkeit der Zelle einschränken würde.

### Elektrolytlösung

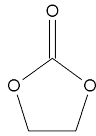
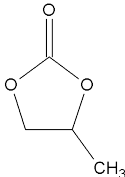
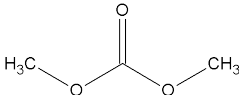
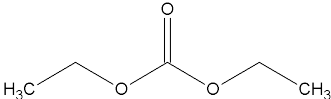
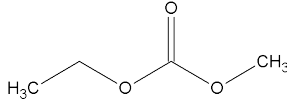
Die zurzeit in kommerziellen Zellen genutzte flüssige Elektrolytlösung besteht aus einer Mischung unterschiedlicher aprotischer organischer Lösungsmittel und einem darin gelösten Leitsalz. Die Nutzung eines wässrigen Elektrolyten, wie in vielen elektrochemischen Anwendungen üblich, ist aufgrund des verhältnismäßig großen Potentialfensters von Lithium-Ionen-Zellen, das die reduktive Zersetzung von Wasser einschließt, nicht möglich. Die wesentliche Anforderung an eine geeignete Elektrolytlösung ist Stabilität: einerseits soll die thermische Stabilität im Betriebstemperaturbereich der Zelle gegeben sein, andererseits die chemische und elektrochemische Stabilität gegenüber den weiteren Zellkomponenten. Darüber hinaus sollte die Lösung eine ausreichende Lithiumionen-Beweglichkeit gewährleisten und, besonders im Hinblick auf die mobile Anwendung der Zellen, eine möglichst geringe Toxizität für Mensch und Umwelt aufweisen. Diese Anforderungen können durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und Leitsalzes weitestgehend erfüllt werden.

**Lösungsmittel** Neben den vorgestellten Anforderungen sollen die verwendeten Lösungsmittel in der Lage sein, die genutzten Leitsalze und insbesondere die darin enthaltenen Lithiumionen in ausreichender Konzentration zu lösen und zu stabilisieren. Die hierüber entscheidende Eigenschaft des Lösungsmittels ist die relative Permittivität  $\epsilon$  – eine stoffspezifische Konstante, die durch die Anwesenheit und Verteilung polarer Gruppen im Molekül und das damit einhergehende Dipolmoment bestimmt wird. Für eine ausreichend große Ionenbeweglichkeit innerhalb der Elektrolytlösung wird außerdem eine möglichst geringe Viskosität  $\eta$  benötigt.

Die am häufigsten genutzte Stoffklasse für Lösungsmittel in Lithium-Ionen-Zellen sind die Alkylcarbonate, die sich seit den 1970er Jahren für Laboranwendungen und kommerzielle Zellen durchgesetzt haben [55]. Diese lassen sich in zwei Untergruppen aufteilen: einerseits werden die zyklischen Vertreter dieser Gruppe, wie Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC), die eine hohe Permittivität, aber auch eine verhältnismäßig hohe Viskosität aufweisen, genutzt; andererseits können die Eigenschaften durch Mischung mit linearen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC) zum Teil angepasst werden. Für die meisten Anwendungen werden Mischungen aus EC mit einer oder mehrerer der linearen Komponenten verwendet. In Tabelle 2.2 sind die oben genannten Beispielsubstanzen mit einigen für die Lösungsmittelauswahl relevanten Eigenschaften aufgeführt.



**Tabelle 2.2.:** Strukturen und Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel [56].

Lösungs- mittel	Struktur	Schmelz- punkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Viskosität (25 °C) [mPa s]	relative Permittivi- tät (25 °C)
EC		36,4	248	19 (40 °C)	89,78 (40 °C)
PC		-48,8	242	25,3	64,92
DMC		4,6	91	5,9 (20 °C)	3,11
DEC		-74,3	126	7,5	2,81
EMC		-53	110	6,5	2,96

**Leitsalze** Bei der Auswahl eines geeigneten Leitsalzes ist neben den oben genannten Anforderungen für die Elektrolytbestandteile wichtig, dass es eine hohe Dissoziationskonstante im gewählten Lösungsmittel aufweist. Durch die starke Dissoziation und die daraus folgende Bildung lösungsmittelgetrennter Ionenpaare [57] wird eine hohe Mobilität der Lithiumionen und somit eine hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht. Bei dem meistverwendeten Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) liegt diese bei 10,7 mS/cm in kommerziellen Elektrolytlösungen (1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC 3:7 bei Raumtemperatur).

### Separatoren

Die Funktionen des Separators sind einerseits die elektrische Isolation der Elektroden voneinander, um einen Kurzschluss der Zelle zu verhindern, und andererseits die Gewährleistung des Lithiumtransports zwischen den Elektroden, wofür eine ausreichend hohe Porosität notwendig ist. Für unterschiedliche Anwendungen können verschiedene Materialien genutzt werden, wie z. B. Polymermembranen, Glas- bzw. Polymervliese oder keramische Membranen [58].

### 2.2.3. Filmbildung durch Elektrolytzersetzung

Die bisherige Beschreibung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle ging von der vereinfachenden Annahme aus, dass die Lithiumionen sich frei und ungehindert in den Aktivmaterialien, dem Separator-Elektrolyt-System sowie zwischen diesen Phasen bewegen können (vgl. Abb. 2.1). Ein wichtiger Aspekt, der hier bisher nicht betrachtet wurde, ist eine zusätzliche Phase, die sich auf der Oberfläche der Kompositelektroden bildet und so eine Grenzschicht zwischen der festen (Elektrode) und flüssigen (Elektrolyt) Phase des Systems darstellt und als *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) bezeichnet wird [59].

Der Ursprung der SEI, der besonders auf der Anodenoberfläche eine entscheidende Rolle zukommt, liegt in der unvollständigen thermodynamischen Stabilität der Elektrolytbestandteile gegenüber den an den Elektroden anliegenden Potentialen [59]. Während des ersten Ladevorgangs einer Lithium-Ionen-Zelle wird ein Teil der Elektrolytkomponenten, insbesondere Lösungsmittelmoleküle, irreversibel an der Anodenoberfläche umgesetzt und bildet dort einen festen Film aus Zersetzungsprodukten. Da diese Produkte elektrische Isolatoren sind, kann die weitere Elektrolytzersetzung durch die vollständige Belegung der Elektrodenoberfläche mit diesem Film unterbunden werden [60]. Der Zersetzungsprozess beginnt bei Potentialen von etwa 0,8 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  [61, 62], also vor Beginn der eigentlichen Lithiuminterkalation in die Graphitstruktur, und führt während des ersten Ladeprozesses zu einem beträchtlichen Anteil an irreversiblen Ladungsumsatz (etwa 10 mAh/g bei kristallinem Graphit [63]).

Neben dem Schutz des Lösungsmittels vor weiterer reduktiver Zersetzung an der polarisierten Elektrodenoberfläche erfüllt die SEI noch eine weitere, für die Funktionalität der Zelle unverzichtbare Aufgabe: so ist die entstandene Grenzschicht aus Elektrolytabbauprodukten zwar für Lithiumionen leitend, die solvatisierenden Lösungsmittelmoleküle dagegen können die Schicht nicht passieren. Auf diese Weise wird die sogenannte Cointerkalation von Lösungsmittelmolekülen in die Elektrodenstrukturen verhindert [61] – ein Phänomen, das besonders auf der Anodenseite durch die Aufweitung der Graphitschichten zu irreversiblen Beschädigungen der Elektrode führen kann und auch als Exfoliation bezeichnet wird [64]. Die wichtigste SEI-bildende Komponente für Elektrolytmischungen in Lithium-Ionen-Zellen ist das häufig verwendete Lösungsmittel Ethylen-carbonat. Darüber hinaus werden Elektrolytadditive entwickelt und untersucht, die die Struktur und Haltbarkeit der SEI beeinflussen sollen [65, 66].

### 2.2.4. Unterschiedliche Zellgeometrien

Die klassische schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle, wie sie beispielsweise in Abbildung 2.1 gezeigt ist, suggeriert einen planaren Aufbau der beiden gegensätz-

lich polarisierten Elektroden zueinander. Diese Anordnung trifft lediglich auf einige der vielen unterschiedlichen auf dem Markt verfügbaren Zellgeometrien für Lithium-Ionen-Zellen zu. So werden die Elektroden- und Separatorfolien bei der Herstellung zylindrischer und prismatischer Zellen aufgewickelt, in sogenannten Pouchzellen dagegen liegen einzelne ausgeschnittene Elektrodensheets einander gegenüber.

Auch im Bereich der Laborzellen werden unterschiedliche Zellgeometrien zur Untersuchung von Alterungs- oder Filmbildungsmechanismen sowie zur Beurteilung neuer Materialien verwendet. Die Geometrien unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Elektrodenfläche als auch bezüglich der verwendbaren Separatoren und der Option, eine Referenzelektrode zur getrennten Beobachtung von Anode und Kathode zu nutzen. Abhängig vom Untersuchungsziel sowie weiteren experimentellen Gegebenheiten bieten sich so verschiedene Möglichkeiten für die Charakterisierung von Zellkomponenten.

### **Halbzellen**

Für viele Grundsatzuntersuchungen zu Materialien und Mechanismen in Lithium-Ionen-Zellen wird außerdem die Möglichkeit genutzt, eine einzelne Kompositelektrode gegen eine metallische Lithiumelektrode zu untersuchen. Diese Vorgehensweise vereinfacht für viele experimentelle Ansätze die Suche nach einer möglichst reproduzierbaren Elektrode, die nicht Gegenstand der Untersuchung ist, aber dennoch benötigt wird. Auch in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten werden die zu untersuchenden Elektroden in einer Art Halbzelle, also mit einer metallischen Lithiumgegenelektrode, geladen und entladen.

# 3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode zur Untersuchung elektrochemischer Systeme auf Basis von Wechselstromphänomenen. Sie basiert auf der Frequenzabhängigkeit des Wechselstromwiderstands, der sogenannten Impedanz, mithilfe derer die Eigenschaften von Phasengrenzen innerhalb dieser Systeme untersucht werden können.

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen der Impedanz sowie der Einfluss der Frequenz darauf beschrieben. Anschließend wird das Prinzip von impedanzspektroskopischen Messungen an elektrochemischen Systemen im Allgemeinen und an Lithium-Ionen-Zellen und -Elektroden im Speziellen erläutert. Abschließend werden einige üblicherweise verwendeten Auswertungsmethoden von Impedanzspektroskopie-Messungen mit den ihnen zugrundeliegenden Modellen beschrieben.

## 3.1. Physikalische Grundlagen zur Impedanz

Die Impedanz  $Z$  gibt den Widerstand eines elektrischen Systems, in dem ein Wechselstrom fließt, an. Analog zum ohmschen Widerstand in Gleichstromsystemen ist sie über den Quotienten von Spannung und Strom definiert:

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} \quad (3.1)$$

Dieser Wechselstromwiderstand tritt auf, wenn eine sinusförmige Wechselspannung  $\tilde{U}(t)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  an ein elektrisches System angelegt und so ein phasenverschobener sinusförmiger Wechselstrom  $\tilde{I}(t)$  angeregt wird. Die Phasenverschiebung  $\varphi$  des Antwortsignals ist auf die Einflüsse kapazitiver oder induktiver Beiträge zum Gesamtwiderstand des Systems zurückzuführen. Die mathematischen Formulierungen für Anregungsspannung und induzierten Strom lauten:

$$\tilde{U}(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

$$\tilde{I}(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.3)$$

### Die Impedanz als komplexe Größe

Die angelegten Anregungs- und gemessenen Antwortsignale, die nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 definiert sind, werden in der weiteren Verarbeitung mithilfe einer Fourierreihen-Entwicklung von zeitabhängigen in die komplexen frequenzabhängigen Größen  $\hat{U}$  und  $\hat{I}$  überführt [67]:

$$\hat{U}(\omega) = U_0 \cdot \exp(j\omega) \quad (3.4)$$

$$\hat{I}(\omega) = I_0 \cdot \exp(j[\omega + \varphi]) \quad (3.5)$$

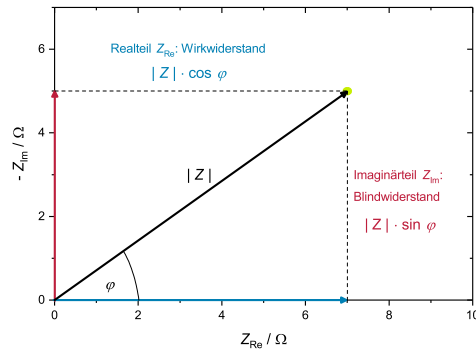
So ergibt sich für die komplexe Impedanz:

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = |Z| \cdot \exp(-j\varphi), \quad (3.6)$$

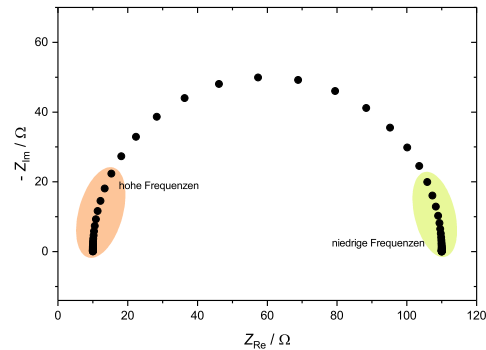
wobei  $|Z|$  Betrag der Impedanz heißt. Mithilfe der eulerschen Formel werden Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz getrennt und sie kann in der Gaußschen Zahlenebene aufgetragen werden (vgl. Abb. 3.1a):

$$Z = |Z| \cdot (\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \quad (3.7)$$

Der Realteil  $Z_{\text{Re}}$  gibt den ohmschen Anteil der Gesamtimpedanz an, während der Imaginärteil  $Z_{\text{Im}}$  aus kapazitiven oder induktiven Anteilen und den daraus resultierenden Phasenverschiebungen zwischen Strom und Spannung resultiert. So führen kapazitive Einflüsse zu einem negativen  $Z_{\text{Im}}$ , induktive Einflüsse dagegen zu einem positiven  $Z_{\text{Im}}$ . Für EIS-Messungen ist es Konvention, den negativen Imaginärteil auf der y-Achse darzustellen, da kapazitive Effekte im Allgemeinen von größerer Bedeutung sind. Im Bereich der Elektrotechnik werden Real- und Imaginärteil auch als Wirk- bzw. Blindwiderstand sowie der Betrag der Impedanz  $|Z|$  als Scheinwiderstand bezeichnet.



(a) Komplexe Impedanz



(b) Impedanzspektrum als Nyquist-Plot

**Abbildung 3.1.:** Darstellung der komplexen Impedanz in der Gaußschen Zahlenebene: a) einzelne Impedanz, b) Spektrum aus mehreren Impedanzen bei unterschiedlichen Frequenzen als Nyquist-Plot.

**Frequenzabhängigkeit** Durch die Messung und Verarbeitung der Impedanz bei unterschiedlichen Frequenzen können verschiedene Punkte in der Gaußschen Zahlenebene erhalten werden, sodass das sogenannte Impedanzspektrum entsteht. Im Nyquist-Plot, der in Abbildung 3.1b exemplarisch darstellt ist, werden Real- und Imaginärteil der Impedanz bei den untersuchten Frequenzen analog zu Abbildung 3.1a aufgetragen.

**Messtechnische Aspekte** Bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung elektrischer und elektrochemischer Systeme sind einige experimentelle Aspekte zu berücksichtigen. So können impedanzspektroskopische Messungen allgemein entweder durch das Anlegen einer Wechselspannung und Messen des resultierenden Stroms (*potentiostatische* elektrochemische Impedanzspektroskopie, PEIS) oder durch das Anlegen eines Wechselstroms und Messen der resultierenden Spannungsänderung (*galvanostatische* elektrochemische Impedanzspektroskopie, GEIS) erfolgen. Welche dieser Varianten in einer Untersuchung genutzt wird, hängt unter anderem von dem betrachteten System, seiner Potentiallage und dem experimentellen Aufbau ab.

Darüber hinaus stellt die Linearität von Strom- und Spannungssignal zueinander eine wesentliche Anforderung zur sinnvollen weiteren Verarbeitung der gemessenen Daten dar. Innerhalb eines solchen linearen Bereichs wird für eine Verdopplung des Anregungssignals ein doppelt so großes Antwortsignal erhalten. Bei der globalen Betrachtung der Strom-Spannungs-Beziehungen für elektrochemische Systeme wird diese Anforderung an Linearität nicht erfüllt; durch die Nutzung eines ausreichend kleinen Anregungssignals kann jedoch ein lokaler quasi-linearer Bereich erreicht werden. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses sollte dieses jedoch so groß wie innerhalb des linearen Bereichs möglich gewählt werden.

## 3.2. Impedanzspektroskopie an elektrochemischen Systemen

Während einer impedanzspektroskopischen Messung können in den verschiedenen untersuchten Frequenzbereichen unterschiedliche Prozesse innerhalb des Systems beobachtet werden: bei hohen Frequenzen sind dies schnell ablaufende Prozesse wie elektrische Übergänge, im mittleren Frequenzbereich können elektrochemische Ladungsdurchtritte betrachtet werden, und bei geringen Frequenzen werden langsame Prozesse wie die Diffusion im Festkörper beobachtet.

Durch die Betrachtung komplexer elektrochemischer Systeme mithilfe der EIS können so, abhängig von den experimentellen Gegebenheiten, unterschiedliche ablaufende Prozesse differenziert werden. Hierbei ist die Kenntnis des zugrundeliegenden Mechanismus bzw. eines passenden Modells notwendig. Im folgenden Unterkapitel sollen zunächst zwei einfache elektrochemische Systeme – einerseits eine blockierende Elektrode, an der keine elektrochemische Reaktion stattfindet, andererseits eine Phasengrenze mit faradayschem Ladungsdurchtritt – und die zugehörigen elektrotechnischen Modelle näher betrachtet und anschließend die Anwendung der EIS auf Lithium-Ionen-Elektroden und -Zellen skizziert werden.

### 3.2.1. Elektrochemische und elektrische Modelle

**Blockierende Elektroden** Elektrochemische Systeme, an denen keine faradaysche Reaktion abläuft, können nach dem Modell der „blockierenden Elektrode“ beschrieben werden [68]. An der Oberfläche einer solchen Elektrode in einem Elektrolyten bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus, deren getrennte Ladungsträger zu einem kapazitiven elektrischen Verhalten führen. Bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung solcher blockierender Elektroden ergeben sich Daten, die sich insbesondere im Bereich der höheren Frequenzen mithilfe eines Kondensators modellieren lassen. Im mittleren und niedrigen Frequenzbereich ist die Potentialverteilung in der Elektrolytlösung aufgrund des länger andauernden Stromflusses in eine Richtung nicht mehr gleichförmig, sodass sich hier Abweichungen vom idealen Kondensatorverhalten ergeben.

**Phasengrenzen mit Ladungsdurchtrittsreaktion** Auch an Phasengrenzen, an denen eine faradaysche Reaktion mit Ladungsdurchtritt ablaufen kann, bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Durch die an der Grenzfläche stattfindende Redoxreaktion kommt es zu einem Durchtritt einer geladenen Spezies (je nach vorliegender Elektrode Ionen oder Elektronen) von einer Phase (z. B. Elektrolyt) durch die elektrochemische Doppelschicht in die andere Phase (z. B. Elektrode).

Die Kombination aus Doppelschicht, elektrochemischer Reaktion und damit verbundene Ladungsdurchtritt kann elektrisch durch eine Parallelschaltung eines Kondensators mit einem Widerstand, einem sogenannten RC-Glied, beschrieben werden. In komplexeren elektrochemischen Systemen können verschiedene aufeinander folgende Ladungsdurchtrittsreaktionen auftreten, die durch mehrere seriell geschaltete RC-Glieder modelliert werden. Wenn die Zeitkonstanten der einzelnen RC-Glieder sich ausreichend voneinander unterscheiden, ist die Differenzierung der unterschiedlichen Prozesse durch impedanzspektroskopische Untersuchungen möglich. Im Nyquist-Plot treten solche Ladungsdurchtrittsreaktionen bzw. RC-Glieder als Halbbögen auf, anhand derer eine erste Abschätzung der Trennung der Zeitkonstanten zur Differenzierung der Prozesse erfolgen kann. Reale elektrochemische Systeme weisen außerdem einen weiteren Widerstand  $R_0$  auf, der bei hohen Frequenzen gemessen und dem ohmschen Widerstand des Gesamtsystems zugeordnet wird.

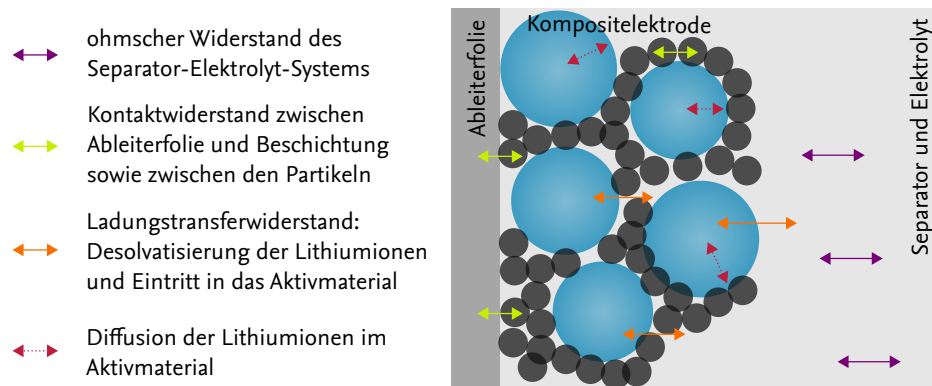
### 3.2.2. EIS an Lithium-Ionen-Zellen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine vielversprechende Methode zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Zellen. Da der Zustand des untersuchten Systems sich aufgrund der Nutzung eines Wechselstroms geringer Amplitude während der Messung nicht signifikant verändert, kann die Methode als nicht-invasiv betrachtet werden. Insbesondere bei der Untersuchung von Veränderungen innerhalb einer Zelle während ihres Betriebs ist die Nutzung einer Methode, deren Einfluss auf das zu untersuchende System vernachlässigbar ist, sinnvoll.

Vereinfacht betrachtet bestehen Lithium-Ionen-Zellen aus mehreren unterschiedlichen Phasen, zwischen denen Übergänge der Ladungsträger ablaufen. Als mobile Ladungsträger liegen Elektronen und Lithiumionen vor, die sich in der Ableiterfolie (nur Elektronen), der festen Phase der Elektrodenbeschichtung, sowie der Elektrolytlösung (nur solvatisierte Ionen) befinden können. Innerhalb des zu untersuchenden Frequenzbereichs werden, abhängig von den jeweiligen Zeitkonstanten, verschiedene Prozesse angeregt. Eine schematische Darstellung der vorliegenden Phasen und der beobachtbaren Übergänge findet sich in Abbildung 3.2.

Nicht in allen untersuchbaren Elektroden und Zellen können alle skizzierten Prozesse einzeln beobachtet werden: In manchen Systemen liegen die Zeitkonstanten zweier oder mehrerer benachbarter Prozesse nah aneinander, sodass ihre Signale im Spektrum ineinander übergehen und nicht ohne Weiteres voneinander differenziert werden können. Insbesondere bei industriell gefertigten Elektroden ist die elektrische Kontaktierung zwischen Ableiterfolie und Aktivmaterial häufig sehr gut und der daraus folgende geringe Kontaktwiderstand wird von anderen Prozessen überlagert. Die Zuordnung der ablaufenden Prozesse zu gemessenen Signalen sollte immer anhand von mehreren Aspekten





**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung der mithilfe von EIS-Messungen untersuchbaren Phasengrenzen und Prozesse innerhalb einer elektrolytgetränkten Lithium-Ionen-Elektrode.

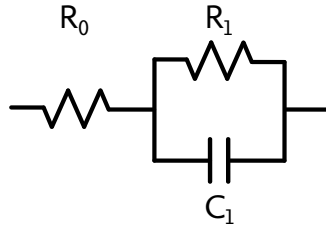
geschehen: Die charakteristische Frequenz bzw. die Zeitkonstante des Signals kann anhand von Erfahrungswerten und Literaturdaten für eine grobe Zuordnung genutzt werden. Darüber hinaus sollte die Plausibilität dieser Einordnung durch die Betrachtung des Verlaufs einzelner Parameter zu mehreren Zeitpunkten während des Experiments geprüft werden. Eine solche Prüfung kann außerdem mithilfe weiterer Experimente erfolgen.

### 3.3. Analyse von Impedanzspektren

Die Auswertung gemessener Impedanzspektren kann durch verschiedene Methoden erfolgen. Da die in dieser Arbeit gemessenen Spektren mithilfe des Ersatzschaltbildfittings analysiert wurden, wird diese Vorgehensweise im Folgenden beschrieben. Zuvor soll anhand eines einfachen modellierten Spektrums der Zusammenhang zwischen den numerisch ermittelbaren Größen in den verschiedenen Auftragsvarianten für Impedanzspektren gezeigt werden.

#### 3.3.1. Auftragungsmöglichkeiten

Die beiden gängigsten Möglichkeiten zur Darstellung von EIS-Daten sind der bereits erwähnte Nyquist-Plot und das Bode-Diagramm. Zur Vorstellung dieser beiden Diagramme werden die Daten eines modellierten Spektrums, das auf der elektrischen Schaltung aus Abbildung 3.3 basiert, verwendet. Die Schaltung besteht aus einem Widerstand (hier:  $R_0 = 50 \, \Omega$ ) sowie einer anschließenden Parallelschaltung aus Widerstand (hier:  $R_1 = 100 \, \Omega$ ) und Kondensator (hier:  $C_1 = 1 \times 10^{-7} \, \text{F}$ ). Ähnliche Spektren können bei der Untersuchung einer Phasengrenze mit Ladungsdurchtrittsreaktion (vgl. S. 43) beobachtet werden.

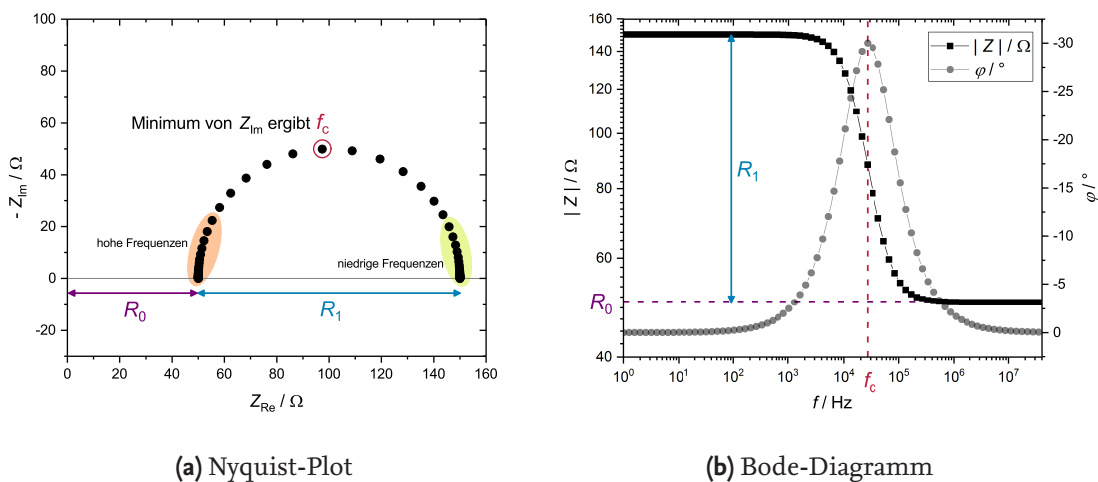


**Abbildung 3.3.:** Schaltung aus einem Widerstand und einer Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator, anhand derer die hier verwendeten Auftragungsmethoden für gemessene Impedanzspektren betrachtet werden (vgl. Abb. 3.4).

Durch den Widerstand  $R_1$  und die Kapazität  $C_1$  wird die Zeitkonstante  $\tau$  des RC-Glieds bestimmt. Diese kann aus den Darstellungen des Impedanzspektrums über die charakteristische Frequenz  $f_c$  ermittelt werden:

$$R \cdot C = \tau = (2\pi \cdot f_c)^{-1} \quad (3.8)$$

**Nyquist-Plot** Die häufigste Darstellungsform von Impedanzspektren ist der Nyquist-Plot, dessen Ursprung bereits auf Seite 42 erklärt wurde. Ein Beispiel für eine solche Auftragung findet sich in Abbildung 3.4a. Hierbei ergibt sich aus den simulierten Daten ein Halbbogen, aus dem sich die Werte der Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  ableiten lassen. Die Kapa-



**Abbildung 3.4.:** Modelliertes Impedanzspektrum in den zwei gängigen Darstellungsformen: dem komplexen Nyquist-Plot steht das Bode-Diagramm gegenüber. Durch die Markierungen wird deutlich, wie aus beiden Auftragungen die Parameter  $R_0$ ,  $R_1$  und  $f_c$  abgeleitet werden können.

zität des modellierten Kondensators kann nach Gleichung 3.8 aus der charakteristischen Frequenz des RC-Glieds, die über das lokale Minimum des Imaginärteils definiert ist, ermittelt werden. An dieser Stelle wird eine Schwäche der Darstellung von EIS-Messungen im Nyquist-Plot deutlich: Der Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Daten und den dazugehörigen Messfrequenzen ist nicht aus der Abbildung erkennbar, sondern muss separat angegeben werden. Ein wesentlicher Vorteil der Darstellung im Nyquist-Plot ist die intuitive Zugänglichkeit der ermittelbaren Widerstände, die im Spektrum gemessen wurden, sowie die Vergleichbarkeit verschiedener Spektren.

**Bode-Diagramm** Neben der Darstellung im Nyquist-Plot werden die mittels EIS erfassten Daten häufig auch in einem sogenannten Bode-Diagramm visualisiert. Hier werden der Betrag der Impedanz und der gemessene Phasenwinkel gegen die logarithmierte Frequenz aufgetragen (vgl. Abb. 3.4b). Die Vorteile, die diese Darstellung bietet, wurden von Orazem und Tribollet [68] treffend zusammengefasst:

„The popularity of the Bode representation stems from its utility in circuits analysis. The phase angle plots are sensitive to system parameters and, therefore, provide a good means of comparing model to experiment. The modulus is much less sensitive to system parameters, but the asymptotic values at high and low frequencies provide values for the dc and electrolyte resistance, respectively.“

– Marc E. Orazem und Bernard Tribollet:  
*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2008 [68], S. 315-316.

In dem Zitat wird die Nützlichkeit der Bode-Darstellung besonders bei der Ersatzschaltbildanalyse beschrieben. Diese ist darauf zurückzuführen, dass der Verlauf des Phasenwinkels von Systemparametern abhängig und somit gut dafür geeignet ist, Modell und Experiment zu vergleichen. Der Betrag der Impedanz dagegen ist weitgehend unabhängig von Systemparametern, liefert allerdings durch die asymptotischen Werte bei hohen und niedrigen Frequenzen Näherungswerte für den Gleichstrom- bzw. den Elektrolytwiderstand des Systems [68].

**Weitere Darstellungsmöglichkeiten** Neben den klassischen Varianten, Impedanzspektren in Nyquist- oder Bode-Diagrammen darzustellen, gibt es weitere Ansätze, aus unterschiedlichen Auftragungen Informationen über das untersuchte System zugänglich zu machen. So kann z. B. eine Information über die Abweichung eines elektrochemischen Systems von dem Verhalten eines idealen RC-Glieds aus der Auftragung des Imaginärteils gegen die logarithmierte Frequenz gewonnen werden (Bestimmung des Parameters  $\alpha$  eines *Constant Phase Elements* aus der Steigung in einem bestimmten Bereich, vgl. S. 49) [69].

### 3.3.2. Numerische Auswertung

Zur weiteren Analyse und Interpretation der durch EIS-Messungen erhaltenen Daten werden diese im Allgemeinen einer numerischen Auswertung unterzogen. Da die alleinige Betrachtung der gemessenen Rohdaten keine Aufschlüsse über zugrundeliegende Prozesse zulässt, ist die Entwicklung eines passenden Modells, welches das Verhalten der Impedanz bezüglich seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften wiedergibt, notwendig. Nach Orazem und Tribollet [70] sollten jeder Analyse von EIS-Daten einige grundsätzliche Überlegungen zu Fehleranalysen sowie gegebenenfalls notwendigen weiteren Messungen vorangehen, um die Entwicklung eines physikalisch passenden Modells zu validieren. Der Fokus der Modellierungen sollte dabei nicht in erster Linie auf einem möglichst guten Fitergebnis, sondern auf der Möglichkeit, mithilfe eines passenden Modells die physikalischen oder chemischen Vorgänge im untersuchten System zu verstehen, liegen.

#### Ersatzschaltbild-Fitting

Die Modellierung des mittels EIS untersuchten Systems durch eine elektrische Schaltung ist eine verbreitete Methode zur Auswertung von impedanzspektroskopischen Messdaten. Das sogenannte Ersatzschaltbild (ESB)-Fitting ist ein numerisches Verfahren, bei dem die Parameter elektrischer Bauteile iterativ angepasst werden, um eine möglichst große Übereinstimmung mit dem zu fittenden Spektrum zu erreichen. Aus den ermittelten Werten für Widerstände, Kondensatoren oder Spulen können Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden elektrochemischen Prozesse im System gezogen werden. Um auf diese Weise passende Ergebnisse zu erhalten, müssen zwei wesentliche Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Auswahl eines passenden elektrischen Modells:

Ein Ersatzschaltbild-Fitting zur Auswertung von gemessenen Impedanzspektren kann nur plausible und aussagekräftige Werte für die betrachteten Parameter liefern, wenn das zugrundeliegende Modell der physikalischen Realität entspricht. Eine nahezu vollständige Übereinstimmung von Spektrum und Fit im Nyquist-Plot kann beispielsweise durch ein komplexes ESB mit vielen RC-Gliedern erreicht werden – jedoch lassen sich aus den Ergebnissen eines solchen Fits keine belastbaren Schlüsse auf physikalische Zusammenhänge im System ziehen.

2. Nutzung geeigneter Startwerte für die iterative Anpassung:

Während der numerischen Anpassung eines Fits werden, je nach gewähltem Modell, verschieden viele Parameter so an die gemessenen Daten angenähert, dass sich insgesamt möglichst kleine Fehler ergeben. Insbesondere bei komplexen Ersatzschaltbildern ist die Nutzung passender Startwerte von entscheidender Bedeutung

für den Fittingprozess, da diese die Richtung für die Iteration vorgeben und so widersprüchliche Ergebnisse vermieden werden.

Für die ESB-Fits, die zur Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren durchgeführt wurden, wurde das Programm ZView in der Version 3.5b der Firma Scribner Associates, Inc. genutzt. Weitere Spezifikationen zum Vorgehen und zum gewählten Ersatzschaltbild finden sich in den Beschreibungen zur Datenauswertung der einzelnen Kapitel.

**Constant Phase Elements** Die Beschreibung und Modellierung einer elektrochemischen Doppelschicht an einer Phasengrenze als Kondensator und der daraus resultierende Fit der erhaltenen Halbbögen im Spektrum als RC-Glieder basiert auf der Annahme, dass eine elektrochemisch gleichmäßig aktive Elektrodenoberfläche vorliegt, an der jeder physikalische Vorgang mit einer klar definierten Zeitkonstante behaftet ist. Da diese Annahme für die meisten realen elektrochemischen Systeme nicht gilt, wird die resultierende Zeitkonstantenverteilung zumeist mithilfe eines sogenannten *Constant Phase Elements* (CPE) modelliert, das diese mathematisch abbildet. Die Verteilung der Frequenzen bzw. Zeitkonstanten kann auf Variationen in Reaktivität, Strom- oder Spannungsdichte über der Elektrodenoberfläche (zweidimensionale Verteilung) oder auf lokale Eigenschaften der Elektrode (dreidimensionale Verteilung) zurückgeführt werden. [68]

Für die Definition eines *Constant Phase Elements* werden in der Literatur unterschiedliche mathematische Ausdrücke genutzt. Das für die hier vorgestellten Fits verwendete CPE basiert auf der Gleichung 3.9:

$$Z(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (3.9)$$

Die Eigenschaften des *Constant Phase Elements* sind demnach über die Parameter  $\alpha$  und  $Q$  definiert. Wenn  $\alpha = 1$ , hat das CPE die Dimension und die Eigenschaften eines idealen Kondensators, wenn  $\alpha \neq 1$ , hat  $Q$  die Einheit  $s^\alpha/\Omega$ . Aus  $Q$  lässt sich folglich die Kapazität des zugrundeliegenden modellierten Kondensators ableiten, während  $\alpha$  die Abweichung der Messung vom idealen Kondensatorverhalten angibt. Für ein faradaysches System wurde die folgende Näherung zur Bestimmung der effektiven Grenzflächenkapazität  $C_{\text{eff}}$  entwickelt [68, 71]:

$$C_{\text{eff}} = \left[ Q \left( \frac{1}{R_{\text{ohm}}} + \frac{1}{R_{\text{CT}}} \right)^{\alpha-1} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3.10)$$

Im Rahmen einer detaillierten Studie von Alexander et al. wurden die Einflüsse der Oberflächenrauheit [72], einer Kapazitätsverteilung [73], mikroskaliger Elektrodenheterogenitäten [74] sowie an der Oberfläche adsorbierter Reaktionsintermediate [75] auf das CPE-Verhalten modellierter Daten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass das CPE-Verhalten der modellierten Elektroden nicht in erster Linie auf die lokal unterschiedlichen Eigenschaften zurückzuführen ist, sondern hauptsächlich von der Elektrodengeometrie abhängt. Lediglich an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Verbindungen führen im Rahmen der durchgeführten Modellierungen als lokale Inhomogenitäten zu Zeitkonstantenverteilungen.

***Distribution of Relaxation Times*** Einer der kritischen Schritte bei der Auswertung von Impedanzspektren ist die Auswahl eines passenden Modells bzw. Ersatzschaltbildes. Mit Hilfe der sogenannten *Distribution of Relaxation Times* (DRT)-Methode können die einem Halbbogen im Nyquist-Plot zugrunde liegenden Polarisationsprozesse identifiziert werden [76]. Auf diese Weise lassen sich die Beiträge einzelner Prozesse, die im Nyquist-Plot ineinander übergehen und sich gegebenenfalls überlagern, differenzieren und quantifizieren. Im Umkehrschluss ist die Methode geeignet, um die Annahme eines beobachteten Signals als einen einzelnen Polarisationsprozess zu überprüfen, wie es bei den Daten in Kapitel 7 erfolgte.

## 4 Lokale elektrochemische Techniken

Traditionelle elektrochemische Techniken wie die Cyclovoltammetrie (CV) oder die im vorangegangenen Kapitel beschriebene elektrochemische Impedanzspektroskopie werden in vielen unterschiedlichen Forschungsbereichen für verschiedenste elektrochemische Systeme verwendet, um ablaufende Reaktionen qualitativ oder quantitativ zu untersuchen. So können beispielsweise Elektrodenkinetiken, gekoppelte Reaktionen oder Adsorptionsprozesse betrachtet und detaillierte Einblicke in die ablaufenden Mechanismen gewonnen werden.

Ein wesentlicher Nachteil dieser konventionellen Untersuchungsmethoden für elektrochemische Systeme besteht darin, dass das Antwortsignal der untersuchten Elektrode auf eine Anregung immer als über die Elektrodenoberfläche gemitteltes Signal zu interpretieren ist, das das Verhalten der gesamten Elektrode wiedergibt. Für die Untersuchung lokaler Phänomene auf der Elektrodenoberfläche, wie beispielsweise der orts- und zeitspezifischen Initiierung eines Korrosionsprozesses oder des Wachstumsprozesses der SEI auf einer Lithium-Ionen-Elektrode, können diese oberflächengemittelten Messergebnisse nicht verwendet werden. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Rastersondentechniken entwickelt, die auf der Verwendung klein dimensionierter Elektroden (häufig werden metallische Mikroelektroden genutzt) über einer Probenoberfläche basieren und die lokale elektrochemische Untersuchung dieser Oberflächen ermöglichen.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Entwicklung einiger dieser lokalen elektrochemischen Techniken zusammengefasst. Anschließend wird die in dieser Arbeit für Lithium-Ionen-Elektroden verwendete lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie einerseits basierend auf ihren theoretischen Hintergründen, andererseits bezüglich ihrer experimentellen Umsetzung näher betrachtet.

### 4.1. Entwicklung elektrochemischer Rastersondenmethoden

Eine der am weitesten verbreiteten Methoden für lokale elektrochemische Messungen ist die sogenannte *Scanning Electrochemical Microscopy* (SECM), die erstmals im Jahr 1989



von dem amerikanischen Chemiker Allen J. Bard vorgestellt wurde [77]. Die Technik basiert auf der Messung eines Elektrolysestroms an einer sogenannten Ultramikroelektrode (UME;  $\varnothing \leq 0,25 \mu\text{m}$ ), die in eine Elektrolytlösung eingetaucht ist und über die Substratoberfläche bewegt wird. Der typische Modus, in dem die SECM betrieben wird, ist der sogenannte Feedback-Modus. Hier wird eine redoxaktive Spezies (häufig ein dem System zugesetzter Mediator) zunächst an der Elektrodenspitze reduziert, migriert anschließend zur zu untersuchenden Elektrodenoberfläche und wird dort wieder oxidiert. Durch die wiederholte Reduktion an der UME und Detektion des dort fließenden Stroms kann die elektrochemische Aktivität der Oberfläche quantifiziert werden: An einer leitfähigen Oberfläche bildet sich ein Kreislauf aus reduzierter und oxidierte Form des Mediators zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche aus, während über einer isolierenden Oberfläche die oxidierte Form nicht regeneriert werden kann und der detektierte Strom abnimmt. Da zur Verwendung dieser Technik eine redoxaktive Spezies innerhalb des Systems vorliegen oder zugesetzt werden muss, eignet sie sich nicht für alle elektrochemischen Systeme. Aus diesem Grund werden im Folgenden einige weitere lokale elektrochemische Techniken erläutert, die auf einem anderen Grundprinzip basieren.

Dieses Prinzip ist die *in situ*-Messung des Spannungsabfalls zwischen zwei (Mikro-)Elektroden in einer Elektrolytlösung über der zu untersuchenden Oberfläche. Aus dem Spannungsabfall kann über Gleichung 4.1, die auf dem ohmschen Gesetz basiert, die lokale Stromdichte bestimmt werden [78]. Dabei ist  $\kappa$  die Leitfähigkeit der Lösung,  $E$  das elektrische Feld über der Elektrode und  $\Delta U$  die Potentialdifferenz zwischen den zwei Messpunkten (Mikroelektroden), die den Abstand  $d$  voneinander entfernt sind.

$$i_{\text{lokal}} = \kappa \cdot E = \kappa \cdot \frac{\Delta U}{d} \quad (4.1)$$

Die Nutzung dieses Zusammenhangs zur lokalen Untersuchung elektrochemischer Phänomene an Elektrodenoberflächen wurde erstmals im Jahr 1938 von Evans und Thornhill beschrieben [79, 80]. Die später sogenannte *Scanning Reference Electrode Technique* (SRET) basiert auf der Messung der Potentialverteilung in einer Elektrolytlösung mithilfe einer Luggin-Kapillare an unterschiedlichen Positionen über der Elektrodenoberfläche und wurde in den darauffolgenden Jahren besonders zur Beobachtung der fortschreitenden Reaktion und auftretender Heterogenitäten während eines Korrosionsprozesses genutzt [81].

Eine Weiterentwicklung der SRET ist die *Scanning Vibrating Electrode Technique* (SVET). Hier wird eine einzelne Mikroelektrode in eine oder zwei Richtungen über der Elektrodenoberfläche vibriert und so die Potentialdifferenz zwischen unterschiedlichen Positionen bestimmt. Die Technik wurde zunächst zur Untersuchung biologischer Fragestellungen genutzt [82, 83]; seit den 1980er Jahren wird sie außerdem, insbesondere von Isaacs



et al., zur lokalen Beobachtung verschiedener Aspekte von Korrosionsprozessen verwendet [84–86].

Seit den ersten lokalen Untersuchungen an elektrochemisch aktiven Oberflächen konnten die verwendeten Mikroelektroden, die Versuchsaufbauten sowie die Rechenleistung zur Auswertung orts aufgelöster Daten vielfältig weiterentwickelt werden. Darüber hinaus werden kommerzielle Geräte zur Untersuchung von Proben mittels SECM, SVET und anderen orts aufgelösten elektrochemischen Techniken bereits seit einigen Jahren angeboten, sodass die Nutzung dieser Methoden nicht mehr zwingend mit der Entwicklung des vollständigen Versuchsaufbaus einhergeht. Besonders in Forschergruppen, die sich mit der technischen Weiterentwicklung elektrochemischer Rastersondentechniken beschäftigen, werden die Aufbauten zwar weiterhin individuell angefertigt, doch auch hier wird die Umsetzung durch computergesteuerte Positioniersysteme sowie erhöhte Mess- und Auswertekapazitäten vereinfacht. Diese verbesserte Zugänglichkeit der Methoden führt im Gegenzug zu einer verstärkten Anwendung und demzufolge auch einer intensiveren Weiterentwicklung der orts aufgelösten Elektrochemie.

## 4.2. Lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mithilfe von Gleichstromtechniken, zu denen die zuvor vorgestellten Methoden gehören, können Oberflächen und die darauf vorliegende orts aufgelöste Reaktivität zwar untersucht werden, die Differenzierung unterschiedlicher Prozesse nach ihren Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Position auf einer Elektrode ist jedoch nicht möglich. Diese Art von Betrachtungen können durch Wechselstromtechniken, wie die orts aufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie (*Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy*, LEIS), ermöglicht werden. Die LEIS wurde 1992 von Lillard et al. entwickelt, um quantitative impedanzspektroskopische Daten über eine untersuchte Oberfläche zu erhalten [87]. Wie bereits die SRET und SVET basiert die LEIS auf der Messung des Spannungsabfalls in der Elektrolytlösung zwischen zwei Elektroden, aus dem die lokale Stromdichte ermittelt werden kann (vgl. Gleichung 4.1) [88]. Im Fall der LEIS liegt diese lokale Stromdichte als Wechselstrom vor, der durch das Anlegen einer globalen Wechselspannung an das System induziert wird. Anstelle von zwei einzelnen Elektroden wird häufig ein sogenanntes *Dual Element* verwendet, in dem ein konstanter Abstand  $d$  zwischen den beiden Messspitzen gewährleistet ist. In Gleichung 4.2 ist die Bestimmung der lokalen Stromdichte aus dem gemessenen Spannungsabfall für die lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie dargestellt:

$$i_{\text{lokal}}(\omega) = \kappa \cdot \frac{\Delta U_{\text{Spitze}}(\omega)}{d} \quad (4.2)$$

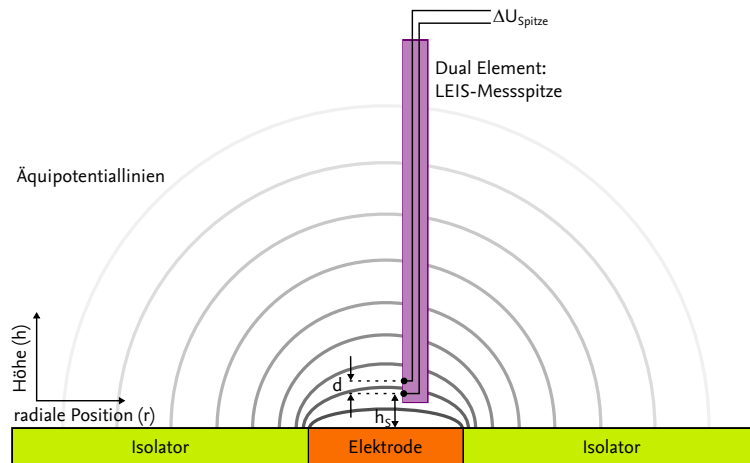
In den folgenden Unterkapiteln werden die lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie im Detail betrachtet und die in der Literatur erarbeiteten Zusammenhänge dargestellt, um die zugrundeliegenden Theorien und daraus erwachsenden experimentellen Schwierigkeiten zu erläutern. Hierzu werden zunächst die Stromdichte- und Potentialverteilungen über Scheibenelektroden, die einen wesentlichen Einfluss auf die zu messenden Größen haben, vorgestellt. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen zum Messprinzip sowie die Definition dreier lokaler Impedanzen nach Huang et al. [89–91] mit dem dazugehörigen Modell näher erläutert.

#### 4.2.1. Stromdichte- und Potentialverteilungen

Die Betrachtung der Verteilungen von Stromdichte und Potentialfeld in der Elektrolytlösung über einer Elektrode kann zum Verständnis der Zusammenhänge sowie der ablaufenden Prozesse während einer LEIS-Messung beitragen. Die erste Betrachtung solcher Felder erfolgte im Jahr 1966 durch John Newman zur Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalls über einer rotierenden Scheibenelektrode (*rotating disk electrode*, RDE) [92, 93].

Auch LEIS-Messungen basieren auf dem Spannungsabfall über der Elektrodenoberfläche. In Abbildung 4.1 ist der prinzipielle Aufbau einer solchen Messung über einer in isolierendes Material eingebetteten Elektrode zusammen mit den Äquipotentiallinien für eine unendlich weit entfernte Gegenelektrode (GE) dargestellt. Die LEIS-Messelektrode, die in den meisten Fällen aus zwei Elektrodenspitzen besteht, befindet sich in geringem Abstand zur Elektrodenoberfläche und misst dort den Spannungsabfall, aus dem nach Gleichung 4.2 der lokale Wechselstrom bestimmt werden kann. Dieser gemessene lokale Wechselstrom repräsentiert jedoch lediglich die normalen Komponenten desselben, also diejenigen, die senkrecht zur Elektrodenoberfläche verlaufen. Die ebenso auftretenden radialen Komponenten in  $x/y$ - (bzw. bei einer vereinfachten radialen Betrachtung einer kreisförmigen Scheibenelektrode  $r$ -) Richtung werden vernachlässigt. Das Verhältnis zwischen gemessenen und vernachlässigten Anteilen wird sowohl von der Position der Messspitze über der Elektrode als auch durch eventuell auftretende lokale Veränderungen der Konzentration ionischer Spezies in der Lösung (der Elektrolytleitfähigkeit) während der Messung beeinflusst [94]. Die gemessene Stromdichte muss demzufolge nicht unbedingt der realen lokalen Stromdichte entsprechen – ein Aspekt, der für Ergebnisse aus LEIS-Messungen berücksichtigt werden sollte.

Eine systematische Untersuchung des Einflusses normaler und radialer Komponenten der lokalen Stromdichte erfolgte 2012 durch Ferrari et al. [95]. Mithilfe einer Tri-Elektrode, deren drei Elektrodenspitzen im rechten Winkel zueinander angeordnet sind und die so in dem Messaufbau angeordnet wird, dass sowohl die normale als auch die radiale Stromdichte gemessen werden kann, ergibt sich die reale Stromdichte als Summe der beiden



**Abbildung 4.1.:** Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle, die für LEIS-Messungen genutzt wird, mit den Äquipotentiallinien einer in einen Isolator eingefassten Elektrode (adaptiert aus [94]).

Vektoren. So können die radialen und axialen Beiträge zur lokalen Impedanz unterschieden werden. Mittig über einer Scheibenelektrode ist der radiale Beitrag weitestgehend vernachlässigbar, sodass die Messung der lokalen Impedanz mit einer klassischen Dual-Elektrode (bei der lediglich die normalen Komponenten des Stroms gemessen werden) nur geringfügig abweicht. Am Rand einer solchen Elektrode leisten radiale Anteile einen wesentlich größeren Beitrag zur Gesamtstromdichte, sodass die alleinige Messung der normalen Komponenten zu einer Verfälschung der lokalen Impedanz führt.

Bei der Betrachtung von LEIS-Untersuchungen sollte die Position, an der die Messung auf der Elektrodenfläche erfolgt, also immer mit berücksichtigt werden. Besonders bei Messungen, die am Rand einer in einen Isolator eingelassenen Scheibenelektrode aufgenommen werden, ist davon auszugehen, dass die quantitativen Ergebnisse für die lokale Stromdichte und damit auch die lokale Impedanz nicht den real auftretenden Größen entsprechen.

#### 4.2.2. Messprinzip

Mithilfe des in Abbildung 4.1 dargestellten Aufbaus und der Bestimmung der lokalen Stromdichte zwischen den beiden Messspitzen nach Gleichung 4.2 kann die lokale Impedanz ermittelt werden. Hierfür wird eine globale Wechselspannung zwischen der zu untersuchenden Elektrode und einer weit entfernten Gegenelektrode als Anregungssignal angelegt und die lokale Impedanz analog zur globalen Impedanz in Kapitel 3 ermittelt:

$$z(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega)}{\tilde{i}_{\text{lokal}}(\omega)} \quad (4.3)$$

Nach den Konventionen von Huang et al., die sich 2007 in einer Serie von Publikationen [89–91] den mathematischen Grundlagen und der Entwicklung von Modellen zur LEIS gewidmet haben, soll die Benutzung kleiner Buchstaben (z. B.  $z$ ) die Beschreibung lokaler Größen angeben; Großbuchstaben (z. B.  $Z$ ) dagegen geben globale Größen an. Ein weiterer wesentlicher Aspekt in den oben genannten Publikationen besteht in der Definition unterschiedlicher lokaler Impedanzen, die sich in den zur Berechnung genutzten lokalen Potentialen und Strömen unterscheiden. Die folgenden Ausführungen zu diesen Definitionen sind inhaltlich den oben genannten Publikationen, den weiterführenden Studien der Gruppe [94, 96] sowie dem Kapitel 7.5.2 zur lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie in dem Buch *Electrochemical Impedance Spectroscopy* von Marc E. Orazem und Bernard Tribollet [68] entnommen. In Abbildung 4.2 sind die verschiedenen Terme – die lokale Impedanz, die lokale Grenzflächenimpedanz und die lokale ohmsche Impedanz – schematisch über einer Elektrodenoberfläche dargestellt.

**Lokale Impedanz** Bei der Bestimmung der lokalen Impedanz  $z$  wird das lokale Elektrodenpotential  $\tilde{U}$  gegen eine Referenzelektrode, die sich in weiter Entfernung von der zu untersuchenden Elektrode befindet ( $\tilde{\Phi}_{\text{ref}, \infty}$ ), gemessen. So ergibt sich die lokale Impedanz nach dem folgenden Zusammenhang:

$$z(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega) - \tilde{\Phi}_{\text{ref}, \infty}}{\tilde{i}_{\text{lokal}}(\omega)} = \frac{\tilde{U}(\omega) \cdot d}{\Delta U_{\text{Spitze}}(\omega) \cdot \kappa} \quad (4.4)$$

Die lokale Impedanz kann, wie die entsprechenden globalen Größen, die in Kapitel 3 betrachtet wurden, als komplexe Größe einen Real- und Imaginärteil beinhalten. Bei der einzelnen Darstellung dieser Teilgrößen werden sie durch die Indizes  $z_{\text{Re}}$  und  $z_{\text{Im}}$  gekennzeichnet. Der Zusammenhang der globalen Impedanz einer Scheibenelektrode mit der in Gleichung 4.4 gegebenen Definition für die lokale Impedanz lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$Z = 2\pi \left( \int_0^{r_0} \frac{1}{z(r)} r dr \right)^{-1} \quad (4.5)$$

**Lokale Grenzflächenimpedanz** Für die lokale Grenzflächenimpedanz wird das Elektrodenpotential gegen eine Referenzelektrode (RE) mit dem Potential  $\tilde{\Phi}_0$ , die sich an der äußeren Grenze der diffusen Doppelschicht befindet, gemessen:

$$z_0(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)}{i_{\text{lokal}}(\omega)} = \frac{(\tilde{U}(\omega) - \tilde{\Phi}_0(\omega)) \cdot d}{\Delta U_{\text{Spitze}}(\omega) \cdot \kappa} \quad (4.6)$$

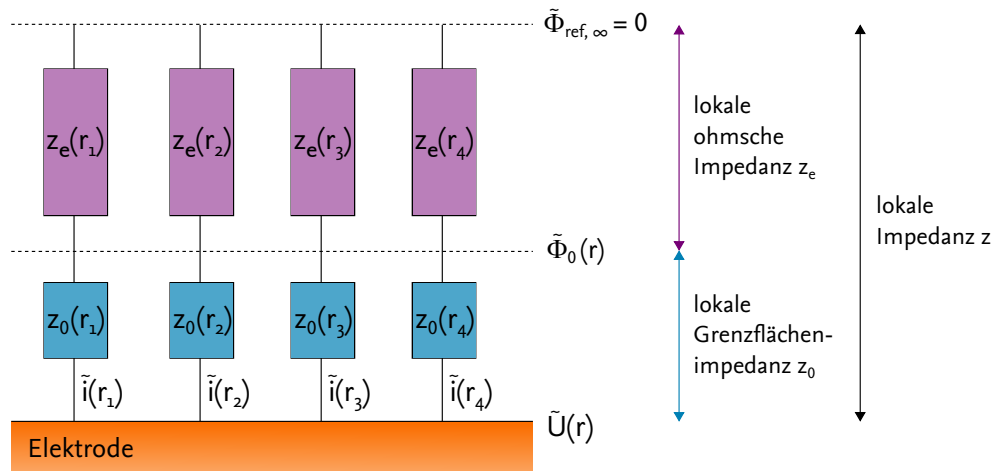
**Lokale Ohmsche Impedanz** Die lokale ohmsche Impedanz beinhaltet die Potentialdifferenz zwischen einer Referenzelektrode an der äußeren Grenze der diffusen Doppelschicht  $\tilde{\Phi}_0$  und einer weit von der Elektrodenoberfläche entfernten Referenzelektrode  $\tilde{\Phi}_{\text{ref}, \infty}$ :

$$z_e(\omega) = \frac{\tilde{\Phi}_0(\omega) - \tilde{\Phi}_{\text{ref}, \infty}}{i_{\text{lokal}}(\omega)} = \frac{\tilde{\Phi}_0(\omega) \cdot d}{\Delta U_{\text{Spitze}}(\omega) \cdot \kappa} \quad (4.7)$$

Darüber hinaus kann die lokale Impedanz als Summe der lokalen Grenzflächen- und der lokalen ohmschen Impedanz formuliert werden.

$$z(\omega) = z_e(\omega) + z_0(\omega) \quad (4.8)$$

Dieser Zusammenhang wird auch durch die Darstellung in Abbildung 4.2 deutlich:



**Abbildung 4.2.:** Darstellung des Modells von Huang et al. [89] zu den unterschiedlichen definierten lokalen Impedanztermen und den dazugehörigen Potentialwerten (adaptiert aus [68]).

**Erkenntnisse aus der Definition unterschiedlicher lokaler Impedanzen** Das vorgestellte Modell, dessen wesentlicher Aspekt in der Unterteilung der lokalen Impedanz in die lokale Grenzflächen- und die lokale ohmsche Impedanz besteht, kann insbesondere im Rahmen theoretischer Studien und Modellierungen verwendet und verifiziert werden. So konnte in [89] auf der Basis berechneter Resultate für die globale ( $Z$ ), lokale ( $z$ ), lokale

Grenzflächen- ( $z_0$ ) sowie die globale ( $Z_e$ ) und lokale ( $z_e$ ) ohmsche Impedanz gezeigt werden, dass:

- über die Betrachtung von  $z$  und  $z_e$  der Einfluss der Geometrie einer Scheibenelektrode auf die Frequenzverteilung, also das CPE-Verhalten, der globalen Impedanz beurteilt werden kann. Diese Beobachtung ist besonders auf  $z_e$  und  $Z_e$  zurückzuführen, die im mittleren Frequenzbereich ein komplexes Verhalten aufweisen und damit von der Erwartung eines reinen ohmschen Elektrolytwiderstands abweichen. Dieses komplexe Verhalten ist nach den Erkenntnissen von Blanc et al. [97] auf die radialen Anteile der lokalen Stromdichte zurückzuführen.
- durch die Berechnung von  $Z_e$  bei hohen und niedrigen Frequenzen die Vorhersagen von Newman über die Verteilung des Widerstands auf der Elektrodenoberfläche [92] und die ohmschen Widerstände über Scheibenelektroden [93] bestätigt werden können.
- $Z$  für eine ideal polarisierte Scheibenelektrode von den Beiträgen der einzelnen lokalen Impedanzen (insbesondere  $z$ , das bei hohen Frequenzen von dem idealen Verhalten abweicht) beeinflusst wird, die wiederum von den Stromdichte- und Potentialverteilungen über der Elektrode bestimmt werden.

#### Experimentelle Einschränkungen der entwickelten Modelle

Die experimentelle Bestätigung der modellierten Erkenntnisse zu den Grundlagen der LEIS gestaltet sich insbesondere aufgrund der Definition der unterschiedlichen Teilpotentiale, die zur Berechnung von  $z_0$  und  $z_e$  benötigt werden, als schwierig. Einerseits ist die Elektrodenoberfläche physikalisch mit dem beschriebenen Aufbau nicht direkt zugänglich, sodass das lokale Potential hier nicht ohne Weiteres ermittelt werden kann [94]. Andererseits kann auch das für die Bestimmung der lokalen Grenzflächenimpedanz benötigte Potential  $\tilde{\Phi}_0$ , das an der äußeren Grenze der diffusen Doppelschicht über der Probe gemessen werden soll, lediglich anhand der Höhe  $h$  der Messspitze abgeschätzt werden [96]:

$$z_h(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega) - \tilde{\Phi}_h(\omega)}{i_{\text{lokal}}(\omega)} = \frac{(\tilde{U}(\omega) - \tilde{\Phi}_h(\omega)) \cdot d}{\Delta U_{\text{Spitze}}(\omega) \cdot \kappa} \quad (4.9)$$

Durch diese Abschätzung und die Nutzung eines Aufbaus, in dem die unterschiedlichen Potentiale über der Probe getrennt voneinander gemessen werden können, ist es trotz der Schwierigkeiten möglich, die globale, die lokale sowie eine nach Gleichung 4.9 abgeschätzte lokale Grenzflächenimpedanz gleichzeitig zu messen. Ein solcher Aufbau wurde

von den Gruppen um Bernard Tribollet und Vincent Vivier entwickelt und in den hier referenzierten Studien verwendet. Mit einem kommerziellen LEIS-Gerät, wie es in dieser Arbeit genutzt wird, ist insbesondere aufgrund der Dimension und des Aufbaus der Messspitze (vgl. hierzu Kapitel 4.3.1) lediglich die Messung der lokalen Impedanz  $z$  möglich.

Da das vorgestellte Modell und die darauf basierenden Berechnungen einen maßgeblichen Beitrag zum Verständnis der LEIS geleistet haben, wurden die wesentlichen Definitionen und Erkenntnisse trotz dieser experimentellen Einschränkungen auf den vorangegangenen Seiten zusammengefasst. Darüber hinaus wird bei der Beschreibung einiger Aspekte zur experimentellen Umsetzung, wie in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2, Bezug auf Publikationen genommen, denen diese Ausführungen inhaltlich zugrunde liegen.

## 4.3. Aufbau und Durchführung von LEIS-Experimenten

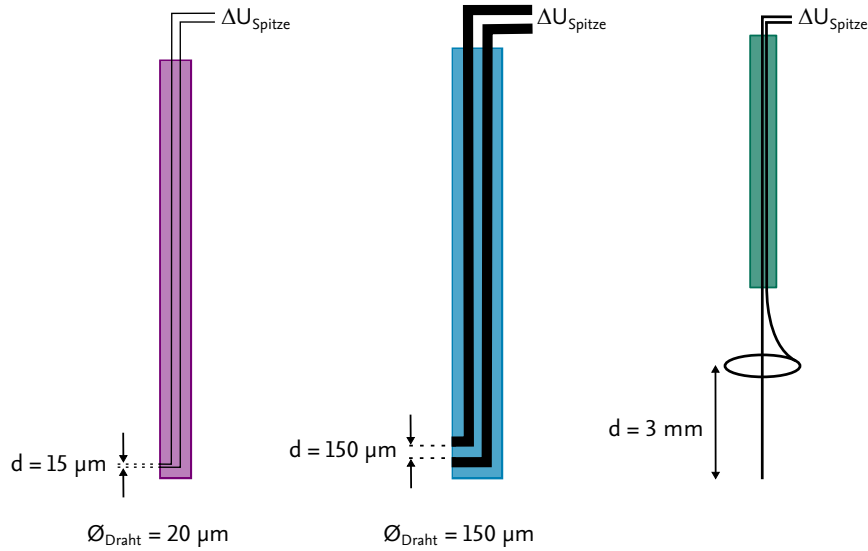
Im folgenden Kapitel werden einige Studien zur experimentellen Umsetzung von LEIS-Experimenten mit ihren Ergebnissen zusammengefasst und typische Anwendungsfelder der LEIS vorgestellt.

### 4.3.1. Messspitze

Die Dimensionen der verwendeten Messspitze haben einen wesentlichen Einfluss auf die räumliche Auflösung der LEIS-Messung. Bei der Verwendung eines individuell hergestellten Aufbaus wie oben beschrieben ist die Veränderung dieser Dimensionen verhältnismäßig einfach möglich, sodass dieser Einfluss untersucht werden kann. Ein solcher Vergleich unterschiedlicher Spitzengrößen und ihres Einflusses auf die Messergebnisse erfolgte 2017 in einer Studie von Abreu et al. [98]. In Abbildung 4.3 sind die beiden verwendeten Spitzen schematisch und maßstabsgetreu zueinander dargestellt. Andere Messspitzen, die in den Publikationen der Gruppe beschrieben werden, liegen sowohl bezüglich des Drahtdurchmessers als auch bezüglich des Abstandes der beiden Spitzen in der Lösung zwischen diesen abgebildeten.

Die typischen Abstände zwischen Probe und Messspitze liegen im Allgemeinen zwischen 40 und 450  $\mu\text{m}$  [94, 99], während die elektrochemische Doppelschicht typischerweise eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweist. Hier wird deutlich, dass eine exakte Messung der lokalen Grenzflächenimpedanz  $z_0$  zum Abgleich von modellierten und experimentellen Daten trotz eines variablen Aufbaus und kleiner Messspitzen aktuell nicht möglich ist. Deswegen wird die lokale Grenzflächenimpedanz nach Gleichung 4.9 über-





**Abbildung 4.3.:** Vergleich der Dimensionen unterschiedlicher LEIS-Messspitzen. Die linke und die mittlere Spitze stellen die beiden in [98] verwendeten Spitzen dar und sind bezüglich des Spitzenabstandes  $d$  und des Durchmessers des verwendeten Drahtes maßstabsgetreu zueinander. Der rechte Teil der Abbildung gibt den Aufbau der hier verwendeten Messspitze wieder, deren Dimension aufgrund des deutlich größeren Abstandes zwischen den beiden Elementen nicht maßstabsgetreu abgebildet werden kann.

schlagen. Der Term  $\tilde{U}(\omega) - \Phi_h(\omega)$  gibt dabei die Potentialdifferenz zwischen der Elektrodenoberfläche und derjenigen Messspitze, die sich dichter an der Oberfläche befindet, an. So kann aus der Differenz zwischen der lokalen Impedanz  $z$  und  $z_h$  eine angepasste Form der lokalen ohmschen Impedanz  $z_{e,h}$  erhalten werden (vgl. Gleichung 4.10). Die lokale ohmsche wie auch die lokale Grenzflächenimpedanz und das Verhalten der Größen bei unterschiedlichen Frequenzen kann auf diese Weise zur Verifizierung modellierter Daten genutzt werden, auch wenn die exakte Unterteilung je nach Messaufbau nicht immer möglich ist [96].

$$z_{e,h}(\omega) = z(\omega) - z_h(\omega) \quad (4.10)$$

Neben der Verifizierung modellierter Daten konnte beim Vergleich von LEIS-Messungen mit unterschiedlichen Messspitzen festgestellt werden, dass sich die gemessene globale Impedanz einer  $0,2 \text{ cm}^2$  großen Platinarbeits Elektrode bei unterschiedlichen Frequenzen nicht wesentlich von den lokalen Impedanzen, die mit den beiden in Abbildung 4.3 dargestellten Spitzen gemessen wurden, unterscheidet. Lediglich im Bereich der hohen Frequenzen tritt mit der kleinen Spitze ein induktiver Teil auf, der allerdings mithilfe eines



numerischen Korrekturverfahrens oder durch die Messung der lokalen Grenzflächenimpedanz statt der lokalen Impedanz (also durch die Vernachlässigung der ohmschen Anteile) eliminiert werden kann. [98]

**Einfluss der Messspitzengröße auf Ergebnisse bei unterschiedlichen Frequenzen** Ein solcher Einfluss der Messspitzendimensionen auf die messbaren Frequenzen während eines LEIS-Experiments wurde bereits in verschiedenen Studien berichtet [96]. Besonders bei der Messung in hohen Frequenzbereichen ergeben sich häufig Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Daten, die mit Größe und Geometrie der Elektroden spitze in Verbindung gebracht werden [98]. Für kleine Frequenzen liegt die Problematik darin, dass die lokale Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden spitzen nicht im Messbereich herkömmlicher Potentiostaten liegt [96]. Dieser Effekt lässt sich durch die Verwendung einer größeren Messspitze umgehen, was allerdings mit einer verringerten räumlichen Auflösung einhergeht [96, 98].

**Einfluss der Messspitzengröße auf die räumliche Auflösung der Messung** Die quantitative Angabe der räumlichen Auflösung eines LEIS-Aufbaus gestaltet sich aufgrund vieler unterschiedlicher Einflussfaktoren schwierig. Unabhängig von der untersuchten Elektrode und dem Mechanismus der daran ablaufenden Reaktion sind jedoch der Abstand zwischen Messspitze und Probe sowie zwischen den beiden Elementen der Messspitze als relevante Parameter zu sehen [96]. Die praktikablen Grenzen für LEIS-Experimente mit einem individuell konstruierten Aufbau scheinen jedoch für beide Größen im Bereich einiger  $10\ \mu\text{m}$  zu liegen. Bei der Nutzung eines kommerziellen Geräts, wie es in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist die Implementierung einer veränderten Messspitzengeometrie nicht ohne Weiteres möglich. Besonders im Hinblick darauf, dass zunächst lediglich die grundsätzliche Anwendung der Technik für Lithium-Ionen-Elektroden untersucht werden sollte, wurde auf diesen Schritt verzichtet und die mitgelieferte Messspitze (siehe Abb. 4.3 rechts) verwendet.

Weiterhin wird die räumliche Auflösung der Messungen vom Abstand zwischen Messspitze und Probe beeinflusst. Im Vorfeld der hier durchgeführten Experimente wurden die Oberflächen der zu untersuchenden Proben mithilfe einer laserbasierten Technik auf ihre Neigung im Raum sowie ihre Topographie untersucht. Auch bei optimaler Ausrichtung der Messzelle ergaben sich bei den untersuchten Elektroden Höhenvariationen der Oberflächen im Bereich von  $80$  bis  $100\ \mu\text{m}$ , die eine Messung in direkter Nähe zur Elektrode verhinderten. Dennoch ist die mit dem kommerziellen Aufbau erreichbare räumliche Auflösung für die meisten angestrebten Anwendungen ausreichend. Um die zu untersuchenden Elektrodenflächen, die typischerweise einige  $\text{cm}^2$  groß sind, zu vermessen, ist eine Abwägung zwischen gewählter Messpunktdichte und Dauer der Gesamtmessung unerlässlich und führt in vielen Fällen zur Wahl von Abständen zwischen den Messpunkten, die ohnehin größer sind als die erreichbare Auflösung der Technik.

**Möglichkeiten und Einschränkungen der hier verwendeten Messspitze** Die verwendete Messspitze besteht, anders als die bisher beschriebenen selbst hergestellten Modelle aus unterschiedlichen Studien, nicht aus zwei übereinander angeordneten punktförmigen Referenzelektroden, sondern aus einer Spitze mit einem darüber befestigten Ring, die zur Messung des lokalen Spannungsabfalls genutzt werden. Der Ring befindet sich in 3 mm Abstand von der Spitze, sodass neben der Geometrie auch die Dimension von den bisher vorgestellten LEIS-Spitzen abweicht. Die wesentlichen Möglichkeiten und Einschränkungen, die die Verwendung dieser Messspitze mit sich bringen, sind hier zusammengefasst:

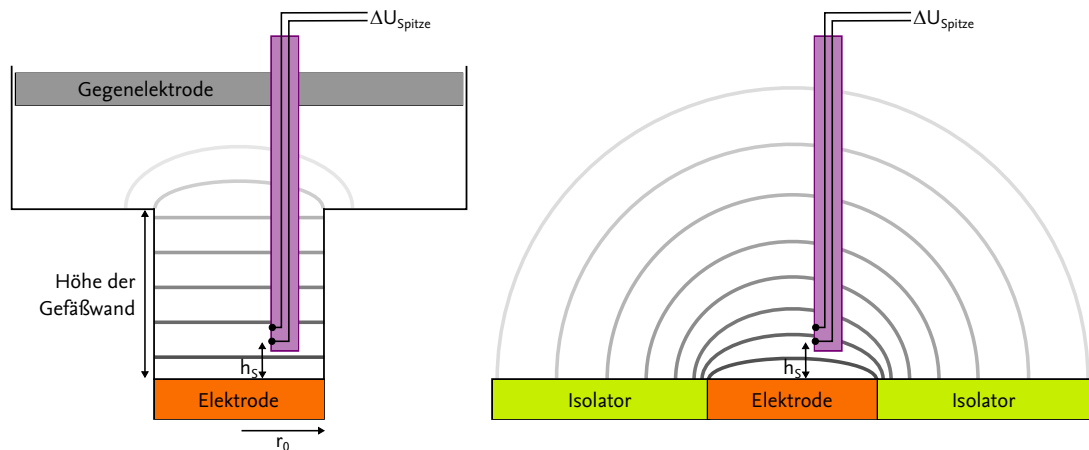
- Die Differenzierung der lokalen Grenzflächenimpedanz  $z_0$  und der lokalen ohmschen Impedanz  $z_e$  ist durch den großen Abstand zwischen den beiden Elementen nicht möglich; es wird lediglich die lokale Impedanz  $z$ , die aus dem Spannungsabfall zwischen einer lokalen Referenzelektrode (der Spitze) und einer weiteren Referenzelektrode im Hauptteil der Lösung (dem Ring) berechnet wird, gemessen.
- Im Vergleich zu den referenzierten individuell hergestellten Aufbauten kann mit der groß dimensionierten Messspitze des vorliegenden kommerziellen Messaufbaus lediglich eine verringerte räumliche Auflösung erreicht werden.
- Ein wesentlicher Vorteil, der sich durch die größere Messspitze ergibt, ist die Messbarkeit eines größeren Frequenzbereichs. So können aus der Vermessung des hoch- und niederfrequenten Bereichs zusätzliche Informationen über Mechanismen des untersuchten Systems zugänglich werden, die mit einer kleineren Messspitze nicht untersucht werden könnten.
- Nach Abreu et al. [98] ist für die referenzierten Experimente zur Untersuchung der LEIS als Technik die Nutzung von Messspitzen, die kleiner als 1 mm sind, notwendig. Zur Verwendung an elektrochemischen Systemen zur Beantwortung konkreter Fragestellungen seien diese allerdings aufgrund apparativer Schwierigkeiten bei der Messung besonders kleiner Potentialdifferenzen (bei kleinen Abständen zwischen den Messelementen) nur bedingt geeignet.

#### 4.3.2. Geometrie der Messzelle

Die radialen Komponenten der lokalen Stromdichte können mit den meisten in Publikationen genutzten LEIS-Messspitzen nicht gemessen werden und so zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen. Insbesondere im äußeren Bereich einer Scheibenelektrode tritt dieses Phänomen auf (vgl. Kapitel 4.2.1). Im Jahr 2008 widmeten sich Frateur et al. [100] dieser Problematik mit einer Studie, die experimentelle Erkenntnisse mit einer detaillierten Reihe aus modellierten Daten verknüpfte.

Im Rahmen der Studie wurde eine Edelstahl-Scheibenelektrode in unterschiedlichen Messzell-Geometrien mittels LEIS vermessen. Im Vergleich zu einer herkömmlichen Scheibenelektrode, die im Allgemeinen von Isolator umgeben ist, lag die Elektrode in diesem Aufbau „versenkt“ vor (vgl. Abb. 4.4). Die veränderbaren Parameter des Aufbaus, die im Rahmen der Studie untersucht wurden, sind die Höhe der Gefäßwand sowie der Abstand zwischen Messspitze und Probe. Durch die Variation dieser Parameter und die Untersuchung des Einflusses der radialen Position auf erhaltene Messergebnisse konnte gezeigt werden, dass auf der Oberfläche einer versenkten Elektrode mit der Gefäßwandhöhe  $2r_0$  ( $r_0$ : Radius der kreisförmigen Elektrodenfläche) keine Frequenzverteilung mehr auftritt. Der grundsätzliche Einfluss radialer Komponenten der Stromverteilung auf die Messergebnisse konnte jedoch bereits durch eine Gefäßwandhöhe von  $r_0$  und eine möglichst geringe Entfernung der Messspitze von der Probe deutlich reduziert werden.

In Abbildung 4.4 sind der schematische Versuchsaufbau und die Potentialverteilung in der veränderten Probenraumgeometrie im Vergleich zur klassischen Scheibenelektrode dargestellt:

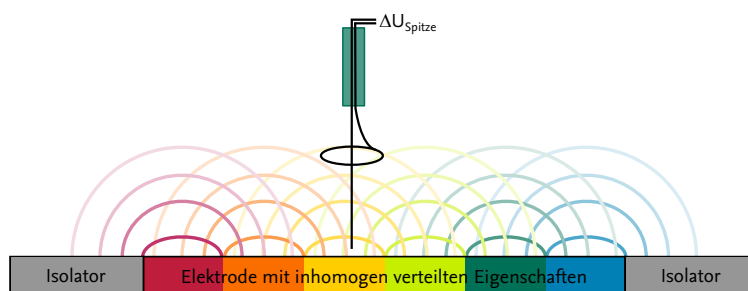


**Abbildung 4.4.:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Untersuchungen zur Messzellengeometrie von Frateur et al. mit den darin auftretenden Äquipotentiallinien (links). Zum Vergleich ist auf der rechten Seite die Potentialverteilung über einer klassischen Scheibenelektrode dargestellt (adaptiert aus [100] und [94]).

Die hier knapp zusammengefassten Ergebnisse aus [100] wurden bei der Konstruktion der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle berücksichtigt. So wurde eine Probenraumgeometrie entworfen, mit der die zu untersuchenden Lithium-Ionen-Elektroden als teilweise versenkte Elektroden betrachtet werden können. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus findet sich im Experimententeil in Abschnitt 5.1.2 ab Seite 70.

### 4.3.3. Messung inhomogener Probenoberflächen

Für die Untersuchung von Proben, deren elektrochemische Eigenschaften als Verteilung über der Oberfläche vorliegen, ist die teilweise Überlagerung der verschiedenen Äquipotentiallinien zu beachten. Wie in Abbildung 4.5 für die Verwendung der hier genutzten kommerziellen LEIS-Messspitze skizziert, werden die Messungen an einer Stelle über der Elektrode bzw. dem Isolator immer auch von den benachbarten Bereichen beeinflusst.



**Abbildung 4.5.:** Schematische Darstellung der Äquipotentiallinien während einer LEIS-Messung über einer Elektrode mit inhomogen verteilten elektrochemischen Eigenschaften.

### 4.3.4. Anwendungsbereiche der LEIS

Neben den detaillierten Untersuchungen zur lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie als Technik, die zum Teil im bisherigen Verlauf dieses Kapitels vorgestellt wurden, erfolgte die Anwendung von LEIS zur Untersuchung elektrochemischer Prozesse auf Oberflächen in unterschiedlichen Themengebieten. Eine kurze Übersicht zu den verschiedenen Anwendungsfeldern der LEIS wird im Folgenden skizziert.

Der älteste und wichtigste Bereich zur Anwendung der LEIS ist die Korrosionsforschung. Bereits im Jahr 1997 untersuchten Annergren et al. [101] die Initiierung und Ausbreitung des Korrosionsprozesses an Edelstählen. Mithilfe der LEIS konnten hier die initialen Stellen der Korrosion identifiziert und der Prozess qualitativ verfolgt werden. Weitere Untersuchungen umfassen Aspekte wie die Betrachtung des Korrosionsverhaltens unterschiedlicher physikalischer Phasen von Legierungen [102, 103], an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien [104, 105], sowie an Edelstählen zur Verwendung in Fässern für radioaktiven Abfall [106].

Die Untersuchung passivierender Beschichtungen sowie deren Stabilität bzw. Alterungsverhalten ist ein weiterer Bereich, der in verschiedenen Studien mithilfe der LEIS betrachtet wird. So wurde 1999 von Wittmann et al. [107] ein simpler LEIS-Aufbau genutzt, um gezielt herbeigeführte physische Defekte in einer organischen Beschichtung auf einer Edelstahlelektrode aufzufinden und zu untersuchen. Darauf aufbauend konnten in

unterschiedlichen Untersuchungen Erkenntnisse zur Degradation und zum Alterungsverhalten von Beschichtungen gewonnen werden [108, 109].

Darüber hinaus konnte das globale CPE-Verhalten unterschiedlicher Elektroden durch die Untersuchung mit LEIS analysiert und in 2D- und 3D-Zeitkonstantenverteilungen unterteilt werden [110]: Eine zweidimensionale Verteilung ist das globale CPE-Verhalten, das bei einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Messung auftritt und auf Strom- oder Potentialverteilungen über der Elektrodenoberfläche beziehungsweise unterschiedliches kinetisches Verhalten bei der Adsorption geladener Spezies zurückzuführen ist. Dreidimensionale Verteilungen ergeben sich dagegen aus Effekten, die senkrecht zur Elektrodenoberfläche auftreten, wie z. B. die Rauheit der Oberfläche, Elektrodenporosität oder Variationen in der Beschichtungszusammensetzung.

Eine Variation der LEIS ist das sogenannte *Localized Electrochemical Impedance Mapping* (LEIM). Hierbei handelt es sich um eine leichte Abwandlung der Messmethode, bei der an jeder zu untersuchenden Stelle auf der Elektrode anstelle eines vollständigen Impedanzspektrums lediglich die Impedanz bei einer einzelnen Frequenz gemessen wird. Die Vorteile dieses Ansatzes liegen insbesondere in der kürzeren Dauer einer Messung und der vereinfachten Betrachtung der daraus erhaltenen Daten. Insbesondere für die qualitative Untersuchung von Systemen mit bekannten Reaktionsmechanismen kann diese Variante genutzt werden [111, 112].

Trotz der unterschiedlichen Ansätze, die sowohl bei der Entwicklung der LEIS als auch im Rahmen der unterschiedlichen Experimente betrachtet wurden, erfolgten LEIS-Messungen bisher immer in einem wässrigen Elektrolytssystem. Da im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden mit dieser Technik betrachtet wird, stellt die Übertragung des vorliegenden Aufbaus sowie der vorgestellten Konzepte auf ein anderes, organisches Elektrolytssystem eine der wesentlichen Herausforderungen dar.

#### 4.3.5. Lokale Messungen an Lithium-Ionen-Elektroden

Die Idee, Lithium-Ionen-Elektroden sowie die daran ablaufenden Reaktionen wie SEI-Bildung oder Degradationsprozesse lokal aufgelöst zu untersuchen, wurde in der Vergangenheit primär durch optische und spektroskopische Methoden wie Ramanspektroskopie [113, 114], Rasterelektronenmikroskopie [115, 116] oder Röntgendiffraktometrie [117, 118] verfolgt.

Mit der lokalen impedanzspektroskopischen Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden hat sich bisher lediglich eine Studie aus dem Jahr 2003 von Georén et al. [119] beschäftigt: Hier konnte eine klassische Kompositelektrode, deren Ableiterfolie zur Gewährleistung des Elektrolytflusses perforiert wurde, durch zwei bewegliche Referenzelektroden

auf der Vorder- und Rückseite der Elektrode impedanzspektroskopisch untersucht werden. Dieser Aufbau zur Gewinnung orts aufgelöster impedanzspektroskopischer Informationen weicht sowohl instrumentell als auch methodisch sehr von den hier dargestellten Ansatz ab. Obwohl die erzielten Ergebnisse eine grundsätzliche Eignung des Aufbaus vermuten lassen, wurde die Methode, möglicherweise wegen des großen präparativen Aufwands, nicht weiter verfolgt.

In dieser Arbeit sollen LEIS-Messungen nach dem zuvor beschriebenen Prinzip, also mit einer Dual-Elektrode über der zu untersuchenden Probe, zur Untersuchung lokaler Phänomene an Lithium-Ionen-Elektroden verwendet werden. Das folgende Kapitel beschäftigt sich insbesondere mit den Vorarbeiten und auftretenden Schwierigkeiten bei der experimentellen Umsetzung dieses Ansatzes.

# 5 Nutzung der LEIS an Lithium-Ionen-Elektroden

## 5.1. Funktionsweise und Aufbau des Messsystems

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten LEIS-Messungen wurde das kommerziell erhältliche Messsystem VersaSCAN™ *Electrochemical Scanning System* der Firma Ametek® mit der Technik *Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy* verwendet. Im Folgenden werden zunächst der grundsätzliche Aufbau sowie die Funktionsweise des Geräts erläutert, im Anschluss die Besonderheiten bei der Verwendung des Geräts innerhalb einer Inertgasatmosphäre und mit organischen Lösungsmittelsystemen und die hierfür nötigen experimentellen Anpassungen beschrieben. Darüber hinaus werden die Konstruktion der verwendeten Messzelle und des Probenhalters, sowie der Aufbau der Experimente in der Glovebox vorgestellt.

### 5.1.1. VersaSCAN *Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy*

Das VersaSCAN™ *Electrochemical Scanning System* ist ein Messsystem, zu dem mithilfe eines modular aufgebauten Zubehörkatalogs verschiedene Rastersondentechniken angeboten werden. So lassen sich beispielsweise lokal aufgelöste elektrochemische Gleichstromtechniken wie die SECM oder die SVET, optische Messungen wie das *Non-contacting Optical Surface Profiling* (OSP) und komplexere elektrochemische Betrachtungen wie LEIS mit ein und demselben Messaufbau durchführen und bei Bedarf koppeln.

Der Messaufbau besteht aus einem optischen Tisch, auf dem die Messzelle und verschiedene Zubehörteile (z. B. Halterungen für Gegen- und Referenzelektrode) fixiert werden können, dem piezobasierten Positioniersystem, mit dem die Messspitze bewegt wird, sowie einer Kamera, die von einer Seite auf die Messzelle gerichtet wird. Auf diese Weise kann ein vergrößertes Bild der Probe und Messspitze abgebildet werden und der Aufbau von Messungen wird vereinfacht. Außerdem gehören, je nach Technik ein oder zwei, Potentiostaten für die Anregung und Messung elektrochemischer Signale, die elektronische Regelung des Positioniersystems sowie ein Laptop zur Steuerung der Experimente



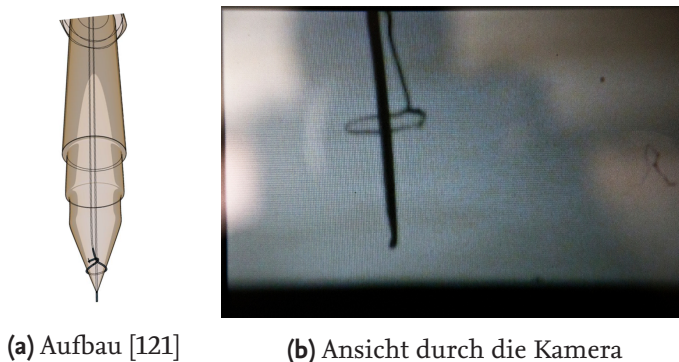


**Abbildung 5.1.:** VersaSCAN-System nach einer Abbildung des Herstellers [120]; je nach verwendeter Technik werden einer oder zwei der Potentiostaten benötigt.

und zur Speicherung der erhobenen Daten zu dem Aufbau. Ein Teil dieses Aufbaus ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden hauptsächlich mithilfe der in Kapitel 4.2 vorgestellten lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie durchgeführt. Zur Unterstützung bei der Ausrichtung von Elektroden, Messspitze und Probe dienen die zum Messaufbau gehörende Kamera sowie die laserbasierte Analyse der Oberflächentopographie der Probe (OSP). So kann die Neigung der zu messenden Probe mithilfe der OSP-Technik betrachtet und anschließend über die Einstellungsschrauben an der Messzelle optimiert werden.

**Funktionsweise der LEIS mit dem VersaSCAN** Bei der Nutzung der LEIS mit dem VersaSCAN wird die in Kapitel 4 beschriebene Messspitze mit einem *Dual Element* verwendet. Diese besteht aus einer Spitze und einem Ring, die im Abstand von 3 mm zueinander angeordnet sind (vgl. Abb. 4.3 und 5.2). Der Potentiostat wird genutzt, um eine Wechselspannung zwischen der Arbeitselektrode (Probe) und der Gegenelektrode in der Lö-



**Abbildung 5.2.:** LEIS-Messspitze.



sung anzulegen. So wird ein korrespondierender Wechselstrom in der Lösung generiert, der aufgrund von unterschiedlicher lokaler Aktivität der Probenoberfläche auch oberhalb dieser Oberfläche lokale Unterschiede aufweist. In der Versuchsanordnung wird ein Elektrometer genutzt, um den lokalen Spannungsabfall zwischen Messspitze und Ring zu verstärken. Die vollständige Anordnung der benötigten Komponenten ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

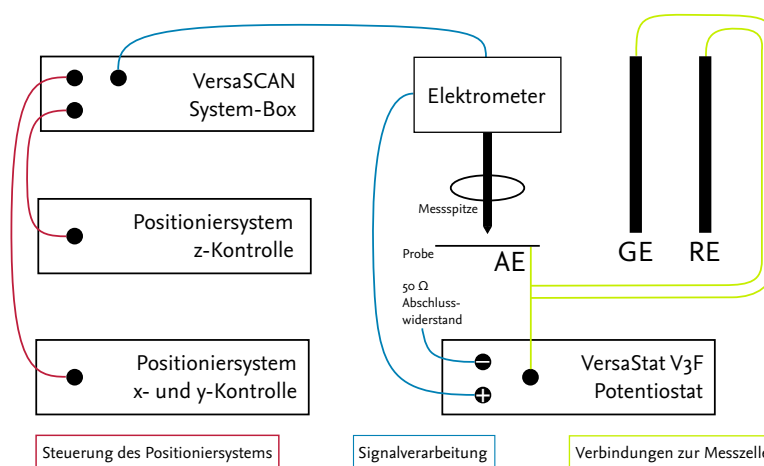


Abbildung 5.3.: Anordnung der benötigten Komponenten, adaptiert aus [122].

### 5.1.2. Erforderliche Anpassungen des Aufbaus

Alle in dieser Arbeit betrachteten LEIS-Messungen erfolgten unter Argonatmosphäre in einer modularen Glovebox des Typs MB200MOD der Firma MBraun, deren Sauerstoff- und Wassergehalt stets kleiner als 0,1 ppm war. Für die Anwendung des beschriebenen LEIS-Aufbaus in Inertgasatmosphäre mit einem organischen Elektrolyten waren verschiedene Anpassungen des experimentellen Aufbaus an die veränderte Umgebung erforderlich, die im Folgenden beschrieben werden.

**Durchführungen** Wegen des begrenzten Platzangebots innerhalb der Glovebox wurden lediglich die Komponenten des VersaSCAN-Systems innerhalb der Box verbaut, die aufgrund ihres direkten Kontakts zur Probe sowie zum Elektrolytssystem unter Inertgasatmosphäre verwendet werden müssen. Hierzu zählen der optische Tisch mit der Messzelle sowie das Positioniersystem, sodass die Ansteuerung dieser Bauteile über elektronische Durchführungen erfolgen muss.

Um die Kommunikation zwischen den Komponenten inner- und außerhalb der Glovebox zu gewährleisten, wurden elektrische Durchführungen in die Seitenwand der Glovebox gebaut, die in dem Foto in Abbildung 5.4 dargestellt sind. Zur Übertragung der elektrischen Signale, die von bzw. an den Potentiostaten übermittelt werden, wurden die mit

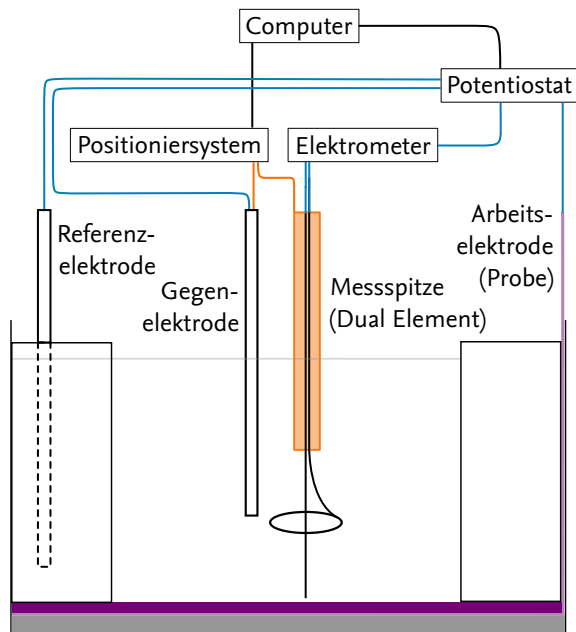
dem VersaSCAN gelieferten mehradrigen Kabel durchtrennt und jede Ader mit Steckern versehen, durch die das elektrische Signal über die koaxiale Steckverbindung in der Boxwand geschirmt nach außen geleitet werden kann (siehe Abb. 5.4, oberer Bereich). Die Datenübertragung des Positioniersystems erfolgt über D-Sub-Stecker, sodass die Weiterleitung mit den passenden Durchführungen in der Boxwand (siehe Abb. 5.4, unterer Bereich) erreicht werden konnte. Für die Übertragung des Lasersignals aus der OSP-Technik dagegen wird ein mehradriges Kabel mit einem speziellen Stecker genutzt. Dieses Kabel wurde auf einen 15-poligen D-Sub-Stecker umgebaut, sodass auch die hiermit übermittelten Signale zuverlässig an die verarbeitende Hardware weitergeleitet werden können.



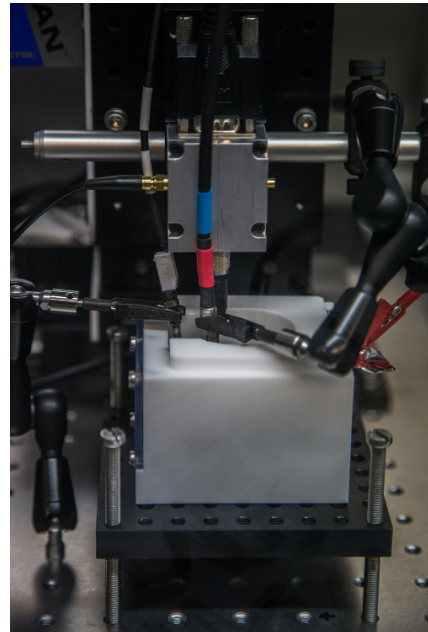
**Abbildung 5.4.:** Durchführungen in der Glovebox-Wand.

**Zellgeometrie** Für die Verwendung des Systems unter Intergasatmosphäre und einem organischen Elektrolytsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Zellgeometrie entworfen und die Messzelle gefertigt. Diese basiert auf einer Lochplatte, die höhenverstellbar auf dem optischen Tisch befestigt werden kann, und einem Teflongefäß mit Sichtfenster für die Kamera, das darauf befestigt wird. Die zu untersuchende Elektrode wird mit einem chemisch beständigen doppelseitigen Klebeband auf eine Plexiglasscheibe geklebt, die passgenau für das Teflongefäß zugeschnitten wurde, und auf dem Boden des Gefäßes fixiert. Die Ableiterfolie kann nun seitlich nach oben aus der Messzelle herausgeführt und kontaktiert werden. Eine schematische Darstellung der verwendeten Messzelle und des experimentellen Aufbaus findet sich in Abbildung 5.5.

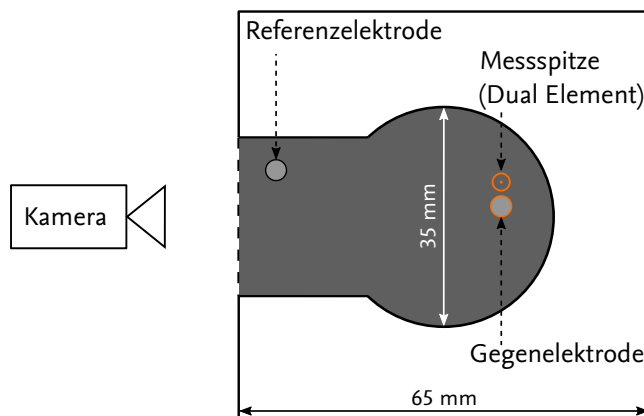
**Tefloneinsatz zur Abschirmung der Ableiterfolien** In der schematischen Darstellung und auf dem Foto in Abbildung 5.5 ist neben dem experimentellen Aufbau ein Einsatz aus Teflon für die Messzelle zu sehen. Dieser dient dazu, die Ableiterfolie der Probe elektrochemisch gegen die Elektrolytlösung abzuschirmen. Die Verwendung des konstruierten Aufbaus ohne diesen Einsatz würde dazu führen, dass neben der zu untersuchenden Elektrode am Gefäßboden auch die Ableiterfolie an der Seite des Gefäßes einen Beitrag zum



(a) Schematische Darstellung des Aufbaus



(b) Foto des Aufbaus



(c) Schematische Ansicht von oben (Messzellegeometrie maßstabsgetreu)

**Abbildung 5.5.:** Experimenteller Aufbau von LEIS-Messungen mit dem VersaSCAN-System in Inertgasatmosphäre und mit organischem Elektrolyten: in den Abbildungsteilen a) und c) finden sich schematische Darstellungen des Versuchsaufbaus in Seiten- und Draufsicht; in Abbildungsteil b) ist ein Foto des Versuchsaufbaus in der Glovebox (komplette Messzelle und kontaktierte Elektroden) abgebildet.

Potentialfeld in der Elektrolytlösung leistet. Da dies die lokalen Messungen des *Dual Elements* verfälschen könnte, wurde der passgenaue Tefloneinsatz zur Abschirmung konstruiert. Darüber hinaus wird durch die Geometrie des Einsatzes eine Messzellegeometrie mit „versenkter Elektrode“ erreicht, sodass nach den Beobachtungen von Frateur et al. [100] die radialen Anteile des gemessenen lokalen Stroms reduziert werden (vgl. Kapitel 4.3.2 auf Seite 62). Die Öffnung auf der linken Seite des Fotos dient als Sichtöffnung für die zum System gehörende Kamera.

**Elektrolytlösung** In LEIS-Experimenten wurde eine für elektrochemische Betrachtungen untypisch geringe Elektrolytleitfähigkeit benötigt, um einen großen Spannungsabfall zwischen den beiden Elementen der Messspitze sowie eine möglichst hohe räumliche Auflösung für die Messungen zu erreichen. Dies wird auch von Aragon et al. in dem Kapitel „*Study of delamination of organic coatings by local electrochemical impedance spectroscopy*“ aus [123], das sich mit einigen grundsätzlichen Aspekten des Aufbaus eines LEIS-Experiments beschäftigt, empfohlen. In den dort vorgestellten Experimenten wird eine 0,001 M NaCl-Lösung genutzt, die eine Leitfähigkeit von  $94 \mu\text{S}/\text{cm}$  aufweist. In den typischerweise für Lithium-Ionen-Zellen verwendeten Elektrolytlösungen werden dagegen möglichst hohe Leitfähigkeiten angestrebt, um die Mobilität der Lithiumionen innerhalb der Zelle zu maximieren (z. B. etwa  $10 \text{ mS}/\text{cm}$  für 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC). Für LEIS-Experimente an Lithium-Ionen-Elektroden wird demzufolge eine Elektrolytlösung geringerer Leitfähigkeit benötigt.

Da zum Teil Experimente längerer Dauer (mehrere Tage bis Wochen) geplant waren, sollte die Elektrolytlösung außerdem über einen möglichst langen Zeitraum konstante Eigenschaften aufweisen. Insbesondere die linearen Carbonate, die die Viskosität der Lösung herabsetzen, sind flüchtig und deswegen nicht für längere Experimente in einem offenen Messgefäß geeignet. Aus diesem Grund wurde Propylencarbonat (PC) als Elektrolytlösungsmittel gewählt. Dieses zyklische organische Carbonat weist einen eher geringen Dampfdruck auf, sodass sich die Eigenschaften der Elektrolytlösung bei Experimentedauern von einigen Tagen durch Verdunstung des Lösungsmittels nicht deutlich verändern. PC ist dem strukturell ähnlichen und für die SEI-Bildung relevanten, allerdings aufgrund seines höheren Schmelzpunkts ungeeigneten Ethylencarbonat (EC) vorzuziehen, da es bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegt. Eine 0,01 M Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in PC weist eine Leitfähigkeit von  $186 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf und wurde zunächst für die geplanten LEIS-Versuche genutzt. Für spezielle Anwendungen wie z. B. die Beobachtung der SEI-Bildung mithilfe von LEIS könnte ein Teil des Propylencarbonats durch das SEI-bildende EC ersetzt werden.

**Elektroden** Die mitgelieferten Gegen- und Referenzelektroden aus Platin bzw. Graphit, die für die Verwendung in wässrigen Systemen vorgesehen sind, können bei der Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden aufgrund des genutzten Elektrolytsystems nicht

verwendet werden. Wie in den auf Seite 39 beschriebenen Lithium-Ionen-Halbzellen wurden deswegen auch für die geplanten LEIS-Messungen Gegen- und Referenzelektroden aus metallischem Lithium genutzt.

## 5.2. Verwendete Materialien

In der folgenden Tabelle 5.1 werden die in den für diese Arbeit durchgeführten LEIS-Messungen verwendeten Materialien zusammengefasst und spezifiziert. Als Elektrolyt wurde eine 0,01 M Lösung von Lithiumhexafluorophosphat in dem cyclischen Lösungsmittel Propylencarbonat genutzt. Diese Lösung wurde im Vorfeld der Messungen aus den aufgeführten Chemikalien innerhalb der Glovebox hergestellt und darin bis zur Verwendung unter Inertgasatmosphäre gelagert. Auch die Lithiumdrähte und -folien zur Verwendung als Gegen- und Referenzelektroden wurden in geschlossenen Gefäßen in der Glovebox aufbewahrt.

Die Untersuchungen an Lithium-Ionen-Kompositelektroden erfolgten mit einer im Labormaßstab im Batterielabor des IÖNC hergestellten Lithiummanganoxid- und einer Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid-Elektrode aus der kontinuierlichen Fertigung der Battery LabFactory Braunschweig (BLB). Nähere Spezifikationen zur Herstellung der jeweiligen Elektrode finden sich in den dazugehörigen Ergebniskapiteln 7 und 8.

## 5.3. Durchführung der Messungen

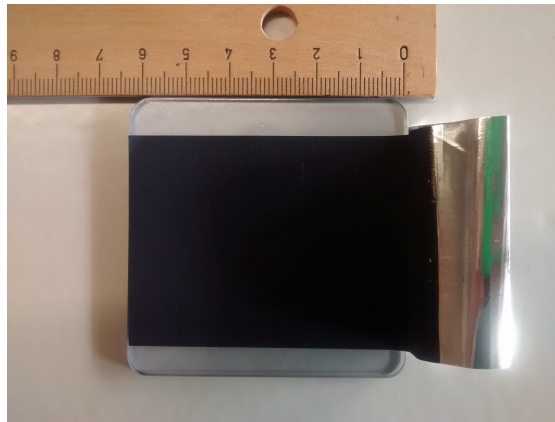
Zur Untersuchung einer Elektrode mit lokal aufgelöster Impedanzspektroskopie wurde diese zunächst auf ein passendes Maß zugeschnitten und anschließend mit einem geeigneten doppelseitigen Klebeband auf den Plexiglas-Probenhalter geklebt. Ein Foto einer solchen aufgeklebten Elektrode ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Probenhalter und Elektrode wurden anschließend über Nacht, also je nach Experiment für mindestens 12 Stunden, in der Vakuumschleuse evakuiert, sodass möglichst viel Restfeuchtigkeit entfernt wurde.

Der Aufbau der eigentlichen Messung ist dem Foto in Abbildung 5.5b zu entnehmen. Die Ausrichtung der Probe im Raum erfolgte nach Beurteilung der Neigung mithilfe der OSP-Technik durch die Höheneinstellung mit den Schrauben an den Ecken der Lochplatte. Besonders wegen des Einflusses des Abstandes zwischen Probe und Messspitze auf die Ergebnisse ist eine korrekte Ausrichtung der Probe wichtig. Eine schräg ausgerichtete Probe würde zu unterschiedlichen Abständen an verschiedenen Stellen der Probe und damit gegebenenfalls zu verfälschten Trends führen. Nach erfolgter Ausrichtung der Probe wurde eine detaillierte OSP-Messung der Oberfläche durchgeführt. Diese lässt Rückschlüsse auf

**Tabelle 5.1.:** Verwendete Materialien.

<b>Materialien zur Herstellung der Elektrolytlösung</b>			
<i>Substanz</i>	<i>chemische Formel</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on)	$C_4H_6O_3$	anhydrous, 99.7%	Sigma-Aldrich
Lithiumhexafluorophosphat	$LiPF_6$	battery grade, $\geq 99.99\%$	Sigma-Aldrich
<b>Materialien für Gegen- und Referenzelektroden</b>			
<i>Material</i>	<i>Form</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Lithium (Li)	Draht, 3 mm $\varnothing$	99,8%	ChemPur
Lithium (Li)	Folie, 2 mm Dicke	99,8%	ChemPur
<b>Materialien für Lithium-Ionen-Kompositelektroden</b>			
<i>Material</i>	<i>chemische Formel</i>	<i>Markenname</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Aluminiumfolie	Al	20 $\mu m$ Folie	Hydro
Kupferfolie	Cu	10 $\mu m$ Folie	Sumisho Metalex
Lithiummanganoxid	$LiMn_2O_4$	High Stability LMO	Toda
Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	NCM111	BASF
Binder (Polyvinylidenfluorid)	$(C_2H_2F_2)_n$	Solef® 5130	Solvay
Leitruß (Graphit)	$C_6$	C-Nergy Super C65	Timcal
<b>Materialien zur Herstellung der Messzelle</b>			
<i>Material</i>	<i>chemische Formel</i>	<i>Geometrie</i>	<i>Bezugsquelle</i>
Teflon (Polytetrafluorethylen)	$(C_2F_4)_n$	Block	W. Max Wirth GmbH
Plexiglas (Polymethylmethacrylat)	$(C_5H_8O_2)_n$	Scheiben	W. Max Wirth GmbH





**Abbildung 5.6.:** Zugeschnittene und auf den Plexiglas-Probenhalter geklebte Elektrode vor dem Transfer in die Glovebox.

die Rauheit und die Verarbeitung der zu messenden Elektrode zu. Dann wurde die Messspitze dicht über der Oberfläche platziert und die Messzelle mit so viel Elektrolytlösung befüllt, dass die Messspitze und die ebenfalls in der Messzelle platzierten Gegen- und Referenzelektroden in die Lösung getaucht waren. Anschließend erfolgte die Aufnahme der LEIS-Spektren an verschiedenen Stellen, indem die Messspitze automatisiert über die Oberfläche fuhr, an zuvor definierten Stellen anhielt und die lokalen Auswirkungen der globalen Polarisierung aufgezeichnete.

### 5.3.1. Einstellungen für LEIS-Messungen

**Position und Bewegung der Messspitze** Die LEIS-Experimente können als Punktscan, Linien- oder Flächenmessung über der Probe durchgeführt werden. Hierbei werden die Start- und Zielkoordinaten sowie die Schrittgröße, aus deren Kombination sich die Messpunktdichte über der zu untersuchenden Linie bzw. Fläche ergibt, eingestellt. Nach dem Start der Messung bewegt sich die Messspitze automatisiert zu allen eingestellten Positionen und die angegebenen Messungen werden aufgenommen.

**Impedanzmessungen** Zu den Einstellungen für die Impedanzmessungen gehören die Angaben für die Berechnungen nach Gleichung 4.2: so werden die Leitfähigkeit der Lösung und der Abstand der beiden Komponenten des Dual Elements angegeben, um die Berechnung des lokalen Stroms, die von der Software vorgenommen wird, an die Gegebenheiten des Messsystems anzupassen. Außerdem kann die Verstärkung des Elektrometers (*Electrometer Gain*) durch eine Vorverstärker-Schaltung in Zehnerpotenzen im Bereich zwischen  $1\times$  und  $10.000\times$  eingestellt werden. Diese Verstärkung sollte so gering wie möglich gewählt werden, da eine höhere Elektrometer-Verstärkung zu einer geringeren Bandbreite und damit einer schlechteren Auflösung hoher Frequenzen bei der Signal-

detektion des Potentiostaten führt. Weiterhin wird die Angabe der zu untersuchenden Frequenzen benötigt: im Einzelfrequenzmodus (*single frequency*; LEIM, vgl. S. 65) ist dies lediglich eine einzelne, im Mehrfrequenzmodus (*frequency sweep*; LEIS) werden die Ober- und Untergrenzen sowie die Frequenzverteilung (linear oder logarithmisch) abgefragt.

Weitere Einstellmöglichkeiten werden über die Anregungsamplitude und die Integrationszyklen der EIS-Messung geboten. Die Integrationszyklen geben an, wie häufig jede Frequenz gemessen wird. Diese Option bietet die Möglichkeit, ein über mehrere Zyklen gemittelt und dadurch mit weniger zufälligen Messfehlern behaftetes Signal zu erhalten. Der Nachteil einer großen Zahl an Integrationszyklen liegt in der langen Dauer des Experiments.

**Weitere Parameter** Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Einstellmöglichkeiten können Verzögerungen vor Beginn des Experiments, vor Beginn jeder zu messenden Linie und vor Beginn jedes Messpunkts angegeben werden. Diese Option kann beispielsweise für die Beruhigung konvektiver Verwirbelungen, die die Bewegung der Messspitze im Elektrolyten hervorgerufen hat, genutzt werden.

**Datenverarbeitung** Die Verarbeitung der mithilfe der Messsoftware (VersaSCAN, Version 1.1.5231) aufgenommenen Messdaten wird durch begrenzte Möglichkeiten des Datenexports erschwert. Zur weiteren Verwendung und Analyse der großen Datensätze einzelner Messungen wurden deswegen Perl-Skripte entwickelt, die die teilautomatisierte Verarbeitung ermöglichen. Im Anhang ab Seite 131 ist die Vorgehensweise hierfür zusammen mit den Quelltexten der Skripte wiedergegeben.

### 5.3.2. Beurteilung der Einflüsse unterschiedlicher Variationen im Aufbau

Nach Umsetzung der erforderlichen Anpassungen und der grundsätzlichen Erarbeitung eines Aufbaus ist die Untersuchung der Einflüsse variabler Komponenten eine Voraussetzung für reproduzierbare Messungen. Die Kenntnis der Einflussfaktoren ist insbesondere im Hinblick auf die im weiteren Verlauf durchzuführenden Messungen an Elektroden mit beobachtbaren Inhomogenitäten sowie deren Deutung wichtig. Im Folgenden werden einige dieser Faktoren aus dem Aufbau, wie der Abstand zwischen Messspitze und Probe, die Geometrie und Position der Gegen- sowie Referenzelektrode betrachtet.



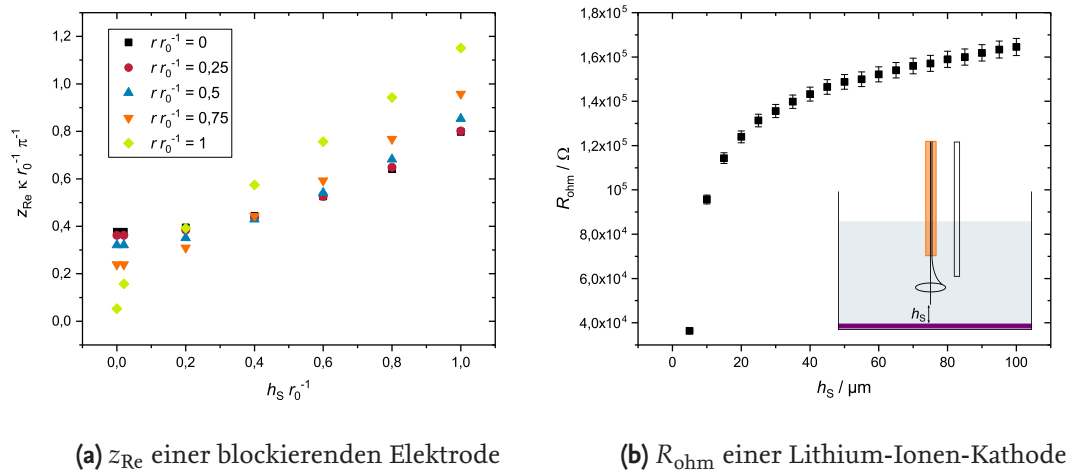
### Abstand zwischen Messspitze und Probe

Der Abstand zwischen Messspitze und Probe ist eine Variable, die durch die Positionierung der Messspitze in z-Richtung und die Beschaffenheit der Probenoberfläche beeinflusst wird. Nach sorgfältiger Probenausrichtung mithilfe der OSP-Technik kann er bei gleichbleibender z-Koordinate näherungsweise als konstant betrachtet werden. Die Rauigkeit der Probenoberfläche wird ebenfalls durch OSP-Messungen ermittelt und ergibt für die zu untersuchenden Elektroden Höhenstreuungen im Bereich einiger 10 bis maximal 100  $\mu\text{m}$ . Für die untersuchten Lithium-Ionen-Elektroden kann demzufolge kein vollständig konstanter Abstand erreicht werden, sondern potentiell auftretende Einflüsse der Oberflächentopographie sind immer zu berücksichtigen.

Eine grundständige und ausführliche Untersuchung des Zusammenhangs erfolgte im Jahr 2007 von Frateur et al. [94] In dieser Studie wurden numerische Modellierungen zur lokalen ohmschen sowie zur lokalen Grenzflächenimpedanz in Abhängigkeit verschiedener geometrischer Einflussfaktoren, unter anderem des Abstands der Messspitze zur Probenoberfläche, durchgeführt. In Abbildung 7a dieser Publikation sind die Verläufe des Realteils der lokalen Impedanz bei der dimensionslosen Frequenz  $K = 100$  in Abhängigkeit von der radialen Position der Messspitze auf der Elektrodenoberfläche in sechs unterschiedlichen Höhen dargestellt. Durch die graphische Auswertung dieser Abbildung lassen sich dieselben Daten in anderer Abhängigkeit darstellen, wie in Abbildung 5.7a zu erkennen ist. Hier ist der Realteil der lokalen Impedanz anhand der fünf unterschiedlichen betrachteten radialen Positionen zu erkennen. Dabei werden lediglich Trends, keine absoluten Werte, betrachtet. Für die Modellierungen in der Studie wurde ein abstrahierter Versuchsaufbau mit dimensionslosen Größen zugrunde gelegt, dessen Ergebnisse nicht vollständig auf den hier vorliegenden Aufbau übertragbar sind.

Ein ähnlicher Zusammenhang wie dieser auf Simulationen basierende ist in Abbildung 5.7b dargestellt: hier wurde der ohmsche Widerstand einer Lithium-Ionen-Kathode bei hohen Frequenzen, der keinen Imaginärteil enthält, im zuvor beschriebenen Aufbau gemessen und aufgetragen. Besonders zum Verlauf der modellierten Daten ganz außen auf der Elektrode, also bei  $r r_0^{-1} = 1$ , besteht eine deutliche Ähnlichkeit. Der ohmsche Widerstand der untersuchten Elektrode verändert sich lediglich im Bereich zwischen 0 und 40  $\mu\text{m}$  Abstand erheblich, bei weiterer Entfernung der Messspitze von der Probe sind die Änderungen nicht mehr so ausgeprägt.

Aufgrund der Oberflächenrauigkeit und weiterer experimenteller Gegebenheiten wurde der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche im Allgemeinen größer als 40  $\mu\text{m}$  gewählt. Trotz der deutlichen Abhängigkeit des Widerstandes von der Spitzenhöhe ist aufgrund des flachen Verlaufs dieser Abhängigkeit zu erwarten, dass in LEIS-Messungen plausible Daten erhoben werden können. Dennoch sollte immer ein Abstand gewählt werden, der



**Abbildung 5.7.:** Einfluss des Abstandes zwischen Messspitze und Probe auf den ohmschen Anteil des Widerstands bei einer LEIS-Messung. Durch Modellierung erhaltene Werte des Realteils einer blockierenden Elektrode mit lokalem CPE-Verhalten ( $\alpha = 0,8$ ; Daten aus [94], Teil a) und gemessener ohmscher Widerstand einer Lithium-Ionen-Kathode (Teil b).

so klein wie innerhalb der experimentellen Gegebenheiten möglich ist. Die Berechnungen und Grundlagenuntersuchungen von Frateur et al. [100] geben einen klaren Hinweis darauf, dass ein geringer Abstand der Messspitze zur Probe neben der Messspitzengröße und der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösung einer der Faktoren für eine hohe räumliche Auflösung der Messung ist.

### Die Gegenelektrode

Die Gegenelektrode wird innerhalb des LEIS-Messaufbaus dazu genutzt, die als Arbeitselektrode geschaltete Probe elektrisch anzuregen und so die zu beobachtenden elektrochemischen Reaktionen zu induzieren. Dies kann in einem organischen Elektrolytsystem mit einem lithiumbasierten Leitsalz nicht durch die mitgelieferte Platin-Gegenelektrode erfolgen. Im folgenden Abschnitt werden die Überlegungen zur Auswahl von Material, Position und Geometrie der verwendeten Gegenelektrode dargestellt und die erfolgte Auswahl begründet.

**Material der Gegenelektrode** Da an einer Gegenelektrode elektrochemischer Untersuchungen stets eine Reaktion ablaufen soll, die eine möglichst geringe Überspannung aufweist, die chemische Umgebung der Untersuchung nicht verändert und somit keinen Einfluss auf die Reaktion an der Arbeitselektrode, die der Gegenstand der eigentlichen Untersuchung ist, hat, ist die Wahl von elementarem Lithium als Material für die Ge-

nelektrode naheliegend. Dies kann ohne weitere Anpassungen des Umgebungsmilieus reversibel oxidiert und reduziert werden und erfüllt so die genannten Voraussetzungen an ein GE-Material.

**Position und Geometrie der Gegenelektrode** Da Positionierung und Geometrie der genutzten Gegenelektrode im Allgemeinen nicht unabhängig voneinander variiert werden können, werden diese beiden Punkte auch hier zusammengefasst erläutert. Es ergeben sich verschiedene Variationsmöglichkeiten, von denen einige, die an die in verschiedenen Studien verwendeten Gegenelektroden angelehnt sind, kurz vorgestellt und theoretisch betrachtet werden:

1. Ringförmige Elektrode oberhalb der Messspitze

In dem vom Hersteller vorgeschlagenen Aufbau ist eine ringförmige GE vorgesehen, die oberhalb der Messspitze am Positionierungssystem befestigt ist und sich so mit der Spitze über die Probe bewegt. Dieser Aufbau wird auch in verschiedenen Publikationen verwendet [102, 110, 111]. Da die Position der GE relativ zur Messspitze konstant ist ergibt sich so ein von der Position unabhängiges elektrisches Feld, das von der Messspitze beobachtet wird.

2. Stationäre ringförmige Elektrode

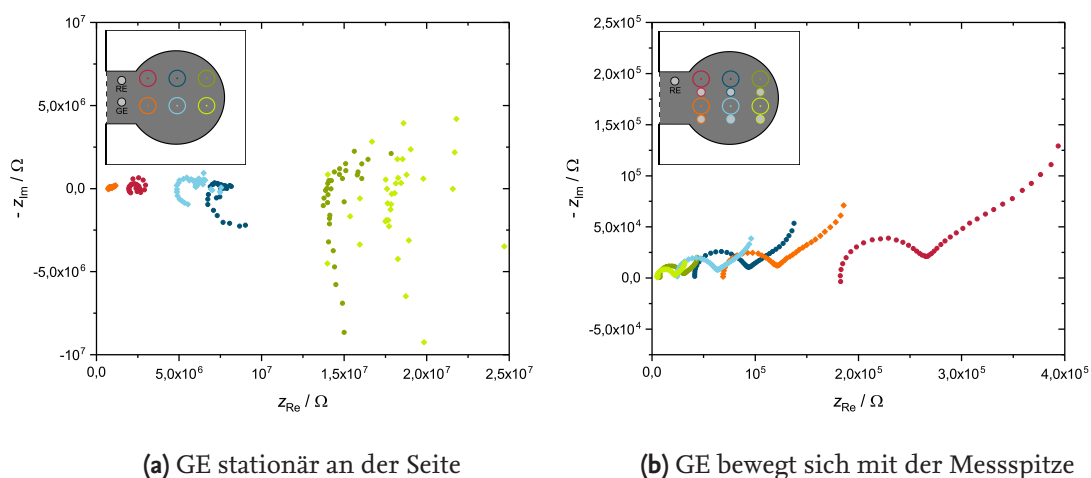
Eine ringförmige GE bietet den Vorteil, dass die Feldlinien in der Lösung sich nicht von den verschiedenen elektrochemisch aktiven Punkten der Arbeitselektrode zu lediglich einer relativ kleinen Stelle innerhalb des Elektrolytraums ausbreiten. Fraiteur et al. verwendeten in ihren Grundlagenuntersuchungen zur Zellgeometrie für LEIS [100] eine stationäre ringförmige Elektrode aus einem Platinnetz, die sich am oberen Rand des Messgefäßes, gerade noch innerhalb der Elektrolytlösung, befindet. Dieser Aufbau gewährleistet eine äußerst gleichmäßige Verteilung der Feldlinien innerhalb der Elektrolytlösung; ein Effekt der besonders zur Verifikation von Simulationsergebnissen hilfreich ist.

3. Einfache stationäre Elektrode

Neben den präparativ aufwändigen ringförmigen Gegenelektroden werden häufig Metalldrähte oder -paddel (für Untersuchungen in wässrigen Systemen zumeist aus Platin) verwendet [103, 106, 124]. Diese bieten zwar nicht die genannten Vorteile der gleichmäßigen Feldlinien, dafür eine einfachere Herstellung und Handhabung. Eine solche GE wird zumeist mit der RE am Rand des Probengefäßes positioniert. Insbesondere komplexere Versuchsreihen, die verschiedene mögliche Fehlerquellen aufweisen, können eine solche Vereinfachung einzelner Komponenten erfordern.

Da in dieser Arbeit besonders die grundsätzliche Anwendbarkeit von LEIS auf die Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden untersucht wird, wurde zunächst ein stationärer Lithiumdraht in der Nähe der Referenzelektrode in der Lösung platziert und als Gegenelektrode verwendet. Sollten im weiteren Verlauf der Experimente Ergebnisse darauf hindeuten, dass eine komplexere GE-Geometrie sinnvoller wäre, kann eine Anpassung erfolgen.

Zur Untersuchung des Einflusses, den die Positionierung der Gegenelektrode auf die Ergebnisse hat, wurden in zwei Messreihen Impedanzspektren an verschiedenen Stellen über einer Lithium-Ionen-Kathode aufgenommen. Eine Messreihe erfolgte hierbei mit der Referenz- und Gegenelektrode an der Seite der aktiven Fläche, bei der anderen blieb die Referenzelektrode stationär an der Seite, während die Gegenelektrode sich mit der Messspitze über die Probe bewegte. Der unterschiedliche Aufbau ist in den Skizzen innerhalb der Abbildung 5.8 dargestellt.



**Abbildung 5.8.:** Nyquist-Plots von LEIS-Spektren an unterschiedlichen Positionen über einer Lithium-Ionen-Kathode mit zwei verschiedenen Positionierungen der verwendeten Lithium-Gegenelektrode.

In der Abbildung wird ein gravierender Einfluss der Position der Gegenelektrode in diesem Versuchsaufbau deutlich. Je weiter die Gegenelektrode von der Messspitze entfernt ist, desto größer werden die ermittelten Widerstände und desto verrauschter die gemessenen Spektren (vgl. Abb. 5.8a). Bei einem konstanten Abstand zwischen Gegenelektrode und Messspitze dagegen werden Impedanzspektren mit deutlich erkennbaren Halbkreisen erhalten, aus denen möglicherweise ortsspezifische Informationen über die untersuchte Elektrodenoberfläche gewonnen werden können.

### Die Referenzelektrode

Für die Referenzelektrode eines elektrochemischen Systems ist entscheidend, dass ihr Potential im verwendeten System über einen langen Zeitraum stabil ist. Idealerweise ist sie darüber hinaus reproduzierbar herzustellen sowie chemisch und elektrochemisch inert gegenüber den weiteren verwendeten Substanzen. In wässrigen Systemen werden zumeist Elektroden zweiter Art verwendet, die einfach in der Handhabung sind und schnell ein stabiles Gleichgewichtspotential erreichen. Diese Elektroden bestehen aus einem Metall, das mit einem Film schwerlöslichen Salzes dieses Metalls bedeckt ist. In der umgebenden Lösung befinden sich die entsprechenden Metallionen und das Anion des schwerlöslichen Salzes in bekannter Konzentration. Das Potential dieser Elektrode wird über den Löslichkeitskoeffizienten des Salzes und die Ionenkonzentration in der Lösung bestimmt. Ein typisches Beispiel für eine Referenzelektrode zweiter Art in wässrigen Systemen ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Ansätze zur Entwicklung einer analogen Referenzelektrode zweiter Art für organische Systeme führten bisher nicht zum Erfolg.

Aus diesem Grund wird für diese Arbeit auf eine Pseudoreferenzelektrode zurückgegriffen. Diese Art von Referenzelektrode besteht aus einem Metalldraht, der in die Elektrolytlösung getaucht wird. Das Potential dieser Elektrode hängt von der Zusammensetzung der umgebenden Elektrolytlösung ab. Da diese für alle Experimente dieser Arbeit die gleiche Zusammensetzung aufweist, kann auch das Referenzelektrodenpotential als konstant angesehen werden. Als Referenzelektrodenmaterial bei der Verwendung in Lithium-Ionen-Halb- und Vollzellen hat sich metallisches Lithium bereits als geeignet erwiesen [125–127] und wurde sowohl für Lade-Entladeexperimente als auch für impedanzspektroskopische Untersuchungen genutzt. Aus diesem Gründen wird auch für die hier geplante Anwendung ein metallischer Lithiumdraht als Referenzelektrode genutzt.

Wie bereits für die Gegenelektrode beschrieben, gäbe es auch bei der Referenzelektrode im Wesentlichen zwei verschiedene Möglichkeiten für die Positionierung im Messgefäß: einerseits etwas abseits von der eigentlichen Messung, andererseits dicht an der Messspitze und an dem Positioniersystem befestigt, sodass sie sich mit über die Probe bewegt. Bei der Platzierung der Referenzelektrode ist jedoch entscheidend, dass die Elektrode im elektrischen Kontakt mit dem restlichen System steht und ein konstantes Potential aufweist. Da an Referenzelektroden aufgrund des hohen Widerstandes keine elektrochemischen Reaktionen, sondern lediglich Potentialmessungen erfolgen, ist die Bedeutung der genauen Platzierung gering. Demzufolge wird eine Position am Rand des Systems für die Referenzelektrode gewählt, um den ohnehin geringen räumlichen Spielraum bei Messungen nicht weiter einzuschränken.

### 5.3.3. Lade- und Entladeprozesse der zu untersuchenden Elektroden

Da die Vergleichbarkeit von Impedanzspektren eines Systems in verschiedenen Zuständen eher gegeben ist als zwischen unterschiedlichen Systemen, soll es auch in dem vorliegenden LEIS-Aufbau möglich sein, die zu untersuchende Elektrode in unterschiedliche Zustände zu bringen. Ein Ansatz hierfür ist, das Laden und Entladen der Lithium-Ionen-Elektrode, also die Interkalation von Lithiumionen in oder Deinterkalation aus dem Aktivmaterial, zu beobachten. Mithilfe einer Lithium-Gegenelektrode, die möglichst nahe an der Probe platziert wird, entsteht eine Art „offene Halbzelle“, bei der der Elektrolyt und der Abstand zwischen den beiden Elektroden als Ersatz für den Separator dienen. Die geringe Leitfähigkeit der verwendeten Elektrolytlösung im Vergleich zu konventionellen Batterieelektrolyten (vgl. Abschnitt Elektrolytlösung ab Seite 72) führt im vorliegenden Messsystem zu einem hohen Elektrolytwiderstand. Ladeexperimente mit C-Raten, die im Allgemeinen für Lithium-Ionen-Zellen genutzt werden, würden aufgrund der hohen auftretenden Überspannungen zu einem schnellen Erreichen der Grenzspannung führen. Aus diesem Grund werden die zu untersuchenden Elektroden nur mit sehr geringen Strömen ge- und entladen.

Diese Lade- und Entladeschritte wurden mithilfe des im System verbauten Potentiostaten und der zugehörigen Software VersaStudio durchgeführt. Die genauen Parameter wie Stromstärke und Lademodus variierten mit den Gegebenheiten des durchgeführten Experiments. Bei der Beschreibung der einzelnen Experimente sind diese Variationen zusammen mit dem erreichten Ladungsumsatz angegeben.

Bei den ersten Experimenten dieser Art wurde eine Gegenelektrode aus Lithiumdraht, wie sie auch für die LEIS-Experimente verwendet wurde, genutzt (siehe Kapitel 7). Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde die Gegenelektrode weiterentwickelt und ein flächiges Stück Lithiummetall über der Elektrode abgesenkt. Diese Vorgehensweise führte zu gleichmäßigeren Abständen zwischen der Probe und der Gegenelektrode (siehe Kapitel 8).

# 6 Ergebnisse der Vorversuche

Im Rahmen der Entwicklung von Aufbau, Messroutinen und experimentellen Vorgehensweisen wurden viele LEIS-Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse zum Verständnis des verwendeten Versuchsaufbaus und der Methode beitragen. Aus diesem Grund werden einige dieser Vorversuche in einem eigenen Kapitel vorgestellt und ihre Ergebnisse zusammengefasst.

## 6.1. Betrachtung des Einflusses veränderbarer Parameter

Die innerhalb der Messsoftware veränderbaren Parameter wurden in Kapitel 5.3.1 vorgestellt und im Rahmen unterschiedlicher Versuche gezielt variiert, um ihren Einfluss auf die Messergebnisse und die optimale Einstellung für die geplanten Experimente zu ermitteln. In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Messreihen und die zugehörigen Ergebnisse jeweils kurz erläutert.

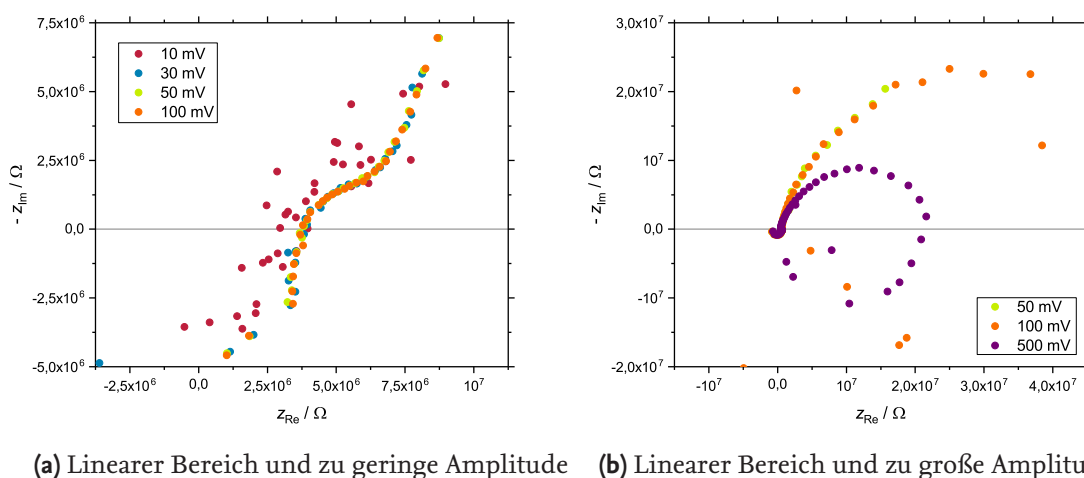
### Anregungsamplitude

Die Anregungsamplitude kann entweder in Form einer Wechselspannung (PEIS) oder eines Wechselstroms (GEIS) vorliegen. Abhängig vom gewählten Modus wird durch das Anregungssignal eine Strom- oder Spannungsantwort induziert, aus deren Phasenverschiebung und Amplitude die Impedanz ermittelt wird (vgl. Kapitel 3). Darüber hinaus ist die Anregungsamplitude so zu wählen, dass sie im linearen Bereich des betrachteten Systems liegt. Im Allgemeinen ist es hierfür ausreichend, ein hinreichend kleines Anregungssignal zu wählen. Ist die Amplitude jedoch zu gering, fällt auch das Antwortsignal sehr klein aus, sodass ungenaue Messergebnisse und verrauschte Spektren folgen.

Bei der Verwendung von GEIS mit Lithium-Ionen-Zellen und -Elektroden ist die Anregungsamplitude relativ zur Gesamtkapazität des jeweiligen Systems zu betrachten. Für eine Zelle oder Elektrode mit einer großen Kapazität ist auch der geeignete Anregungswechselstrom größer als für eine kleinere Zelle oder Elektrode. Um zu verhindern, dass das Anregungssignal für eine Elektrode unbekannter realer Kapazität außerhalb des jeweiligen linearen Bereichs liegt, bietet sich die Nutzung der PEIS an. Da die zu untersu-



chenden Systeme immer in einem ähnlichen Potentialbereich liegen, sind die relativen Auslenkungen durch ein Anregungssignal von beispielsweise 50 mV bei unterschiedlichen Experimenten vergleichbar. In Abbildung 6.1 ist exemplarisch gezeigt, wie sich eine zu kleine oder zu große Anregungsamplitude auf die erhaltenen Impedanzspektren auswirken können.



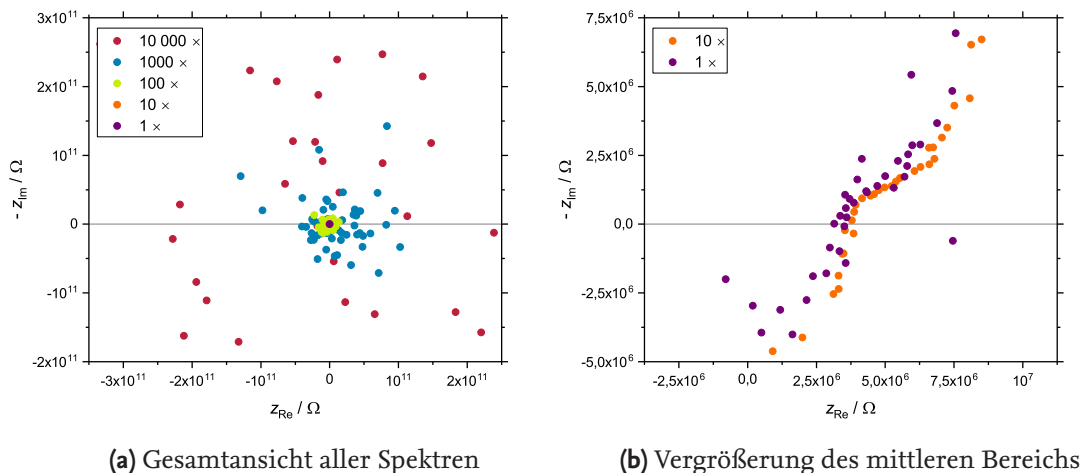
**Abbildung 6.1.:** Nyquist-Plots von LEIS-Spektren über einer Lithium-Ionen-Kathode mit unterschiedlichen Anregungsamplituden: in Abbildungsteil a ist eine Messreihe mit einem Anregungsamplitudenbereich, der den linearen Bereich abdeckt, dargestellt. Bei zu geringen Amplituden (10 mV) werden verrauschte Spektren erhalten. In Abbildungsteil b wird der Effekt einer zu hohen Anregungsamplitude erkennbar, da die Messung mit 500 mV deutlich von den weiteren aufgenommenen Spektren abweicht.

In Abbildungsteil a ist eine Messreihe dargestellt, in der der lineare Bereich der untersuchten Elektrode abgedeckt wird. Die Messung mit dem Anregungspotential von 10 mV, deren Ergebnisse nicht mit denen der größeren Amplituden übereinstimmen, regt wahrscheinlich zu geringe Antwortsignale an, die mit dem vorhandenen Messaufbau nicht ausreichend genau aufgenommen werden konnten. In Abbildungsteil b sind die Ergebnisse einer weiteren Messreihe zu sehen, in der außerdem eine Anregungsamplitude von 500 mV betrachtet wurde. Hier wird deutlich, wie ein Anregungssignal außerhalb des linearen Bereichs eines Systems die Ergebnisse einer EIS-Messung verändert. Die weiteren LEIS-Messungen in dieser Arbeit wurden mit Amplituden im Bereich von 50 bis 100 mV durchgeführt.



### Verstärkung des Elektrometers

Die Vorverstärker-Schaltung des Elektrometers verstärkt das durch den Potentialabfall in der Elektrolytlösung hervorgerufene Signal und hat einen beträchtlichen Einfluss auf die gemessenen Spektren. Die Schaltung ist in Zehnerpotenzen zwischen  $1\times$  und  $10.000\times$  einstellbar. In Abbildung 6.2 sind Nyquist-Plots von LEIS-Spektren dargestellt, die mit den verschiedenen möglichen Vorverstärker-Schaltungen und anderweitig konstanten Einstellungen und Bedingungen gemessen wurden. Im Teil a der Darstellung wird deutlich, dass mit hoher Verstärkung ( $100\times$  bis  $10.000\times$ ) lediglich willkürlich erscheinende Punkte in der Gaußschen Zahlenebene mit unterschiedlich großen Widerstandswerten erhalten werden. Dieses Verhalten wiederholte sich in weiteren Experimenten, sodass davon auszugehen ist, dass diese Verstärkungen für den gewählten Aufbau ungeeignet sind. Vermutlich wird der an der Messspitze detektierte Spannungsabfall durch die größeren Schaltungen so sehr verstärkt, dass die Weiterverarbeitung durch den Potentiostaten nicht möglich ist.



**Abbildung 6.2.:** Nyquist-Plots von LEIS-Spektren über einer Lithium-Ionen-Kathode, bei denen die Elektrometer-Verstärkung variiert wurde: auf der linken Seite sind alle aufgenommenen Spektren dargestellt, auf der rechten Seite ein vergrößerter Ausschnitt mit zwei geringfügig bzw. gar nicht verstärkten Messungen.

In der vergrößerten Darstellung in Abbildungsteil 6.2b sind nur die mit den Verstärkerschaltungen  $1\times$  und  $10\times$  gemessenen Spektren abgebildet, da die weiteren Messpunkte außerhalb des Darstellungsbereichs liegen. Die Form der Spektren und die Größenordnung der ermittelbaren Widerstände dieser beiden Spektren liegen im erwartbaren Bereich und ähneln sich in beiden Aspekten. Da die Verstärkerschaltung  $1\times$  im direkten Vergleich stärker verrauschte Ergebnisse liefert, wurde für weitere Messungen die Schaltung  $10\times$  gewählt. Die hier mit der Verwendung verschiedener Verstärkerschaltungen

beobachteten Effekte und das Ergebnis, dass die rauschärmsten und am besten reproduzierbaren Spektren mit der Verstärkerschaltung  $10\times$  erhalten werden, ließ sich in weiteren Experimenten mehrfach bestätigen, sodass diese Einstellung im späteren Verlauf der Versuche als Standardwert genutzt wurde.

### Integrationszyklen

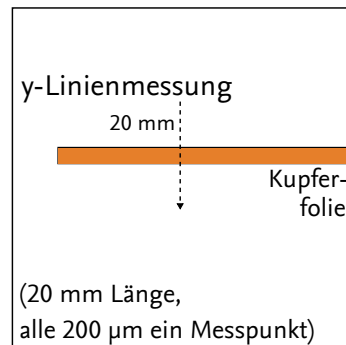
Neben der Anregungsamplitude, die innerhalb des linearen Bereichs möglichst groß sein sollte, und der Elektrometer-Verstärkung können Spektren mithilfe der Anzahl an Integrationszyklen optimiert werden. Diese Optimierung erfolgt über eine Mehrfachmessung einzelner Frequenzen und eine anschließende Mittelwertbildung der erhaltenen Ergebnisse. Da besonders bei der Messung geringer Frequenzen über eine zweidimensionale Fläche Messzeiten von mehreren Stunden und gegebenenfalls auch Tagen erreicht werden, ist eine vorsichtige Variation dieses Parameters angebracht. Wenn aussagekräftige und auswertbare Spektren ohne die Auswahl mehrerer Integrationszyklen erhalten werden können, ist dies eine Möglichkeit, Messzeiten einzusparen. Die Entscheidung über die Anzahl der Messwiederholungen pro Frequenz wird für jedes Experiment auf Basis einiger im Vorfeld aufgenommener Einzelspektren festgelegt.

## 6.2. Grundsatzuntersuchungen an Metallfolien

Um zunächst die grundsätzliche Funktionsweise des Systems sowie die Eignung des Aufbaus und der Zellgeometrie zu untersuchen, wurden blanke Kupferfolien auf die Probenhalter geklebt und vermessen. Der erste Teil der folgenden Zusammenfassung dieser Messungen beschäftigt sich mit einem Streifen einer Kupferfolie, anhand dessen die Unterscheidung zwischen leitender und isolierender Oberfläche möglich war. Im zweiten Teil wird die Geometrie der konstruierten Messzelle durch die Vermessung einer Kupferfolie untersucht.

### 6.2.1. Streifen einer Kupferfolie

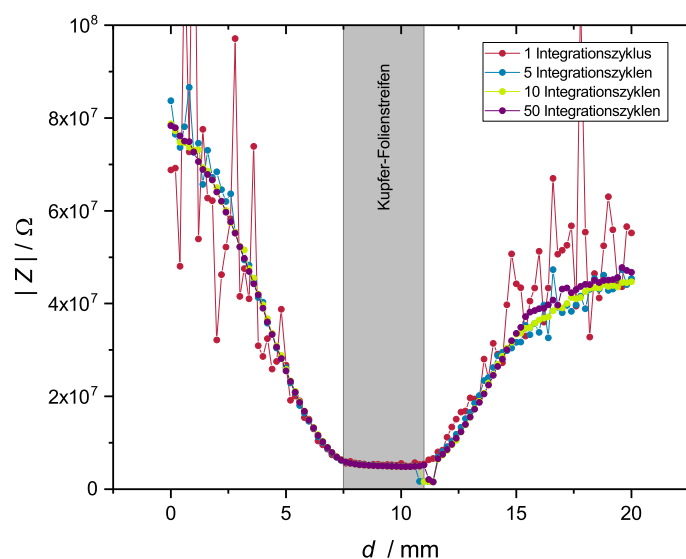
Die erste Untersuchung einer Metallfolie erfolgte zu einem frühen Zeitpunkt, als die Entwicklung des Aufbaus noch nicht den Tefloneinsatz zur Abschirmung der seitlich vorliegenden Ableiterfolien einschloss. Der Aufbau des Experiments beinhaltete einen etwa 4 mm breiten Kupferfolienstreifen, der auf den Plexiglas-Probenhalter geklebt wurde (schematische Darstellung in Abb. 6.3). Dieser war an eine mit dem Gerät gelieferte Testprobe angelehnt, bei deren Nutzung eine einzelne elektrisch aktive Stelle in Form einer Golddraht-Spitze im wässrigen Elektrolyten vermessen werden kann. Die Untersuchung dieses simplen Aufbaus als Vorversuch sollte Aufschluss darüber geben, ob das vorliegen-



**Abbildung 6.3.:** Aufbau des Vorversuchs zur Untersuchung eines Kupferfolienstreifens.

de System aus Messaufbau, -zelle und Elektrolytlösung geeignet ist, erwartbare Aspekte wie Widerstandsunterschiede zwischen leitender und isolierender Oberfläche abzubilden – eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung weiterer Experimente mit dem vorliegenden Messsystem. In dem vorliegenden Aufbau wurde nicht die komplette erreichbare Fläche, sondern lediglich ein Linienscan über den Folienstreifen (vgl. Abb. 6.3) vermessen. Auf diese Weise konnten die vorgesehenen Ergebnisse erhalten und gleichzeitig Messzeit eingespart werden.

In Abbildung 6.4 sind die Ergebnisse aus dem Experiment zusammengefasst. Hier ist der Betrag der Impedanz bei 1 kHz gegen die vermessene y-Koordinate aufgetragen und der Unterschied zwischen dem isolierenden Probenhalter und der leitenden Metallfolie deut-



**Abbildung 6.4.:** Betrag der Impedanz über dem Plexiglas-Probenhalter und einem Kupferfolienstreifen: der Folienstreifen ist deutlich als Bereich mit geringerer Impedanz zu erkennen.

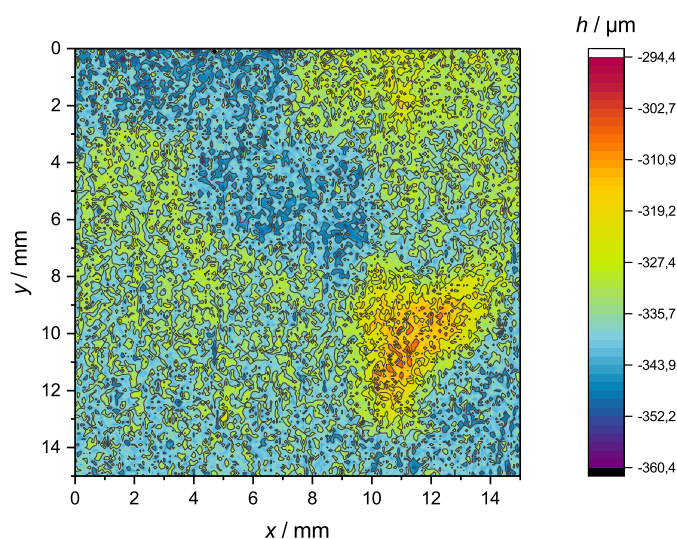
lich erkennbar. Dieser Zusammenhang konnte sowohl in den verrauschten Messergebnissen als auch in den optimierten Daten mit mehreren Wiederholungen pro Messpunkt gefunden werden.

### 6.2.2. Evaluation der Zellgeometrie durch die Vermessung einer Kupferfolie

Nach der Verifizierung der grundsätzlichen Funktionalität des Messaufbaus sollte die Geometrie der konstruierten Messzelle betrachtet werden. Hierfür wurde eine Kupferfolie mit dem beschriebenen Tefloneinsatz zur Abschirmung der Ableiterfolie untersucht und die Messergebnisse mit dem in [100] beschriebenen Verhalten einer blockierenden Edelstahlelektrode in einem wässrigen Elektrolytsystem verglichen.

#### Beurteilung der Ausrichtung mittels Optical Surface Profiling

Zunächst wurde die auf den Probenhalter geklebte Kupferfolie in die Glovebox und anschließend in den beschriebenen Messaufbau eingebracht. Mithilfe der OSP-Technik wurde die Ausrichtung der Probe im Raum beurteilt und optimiert. Anschließend wurde die Probenoberfläche in einer detaillierteren OSP-Messung vermessen und die in Abbildung 6.5 dargestellte Topographie ermittelt.

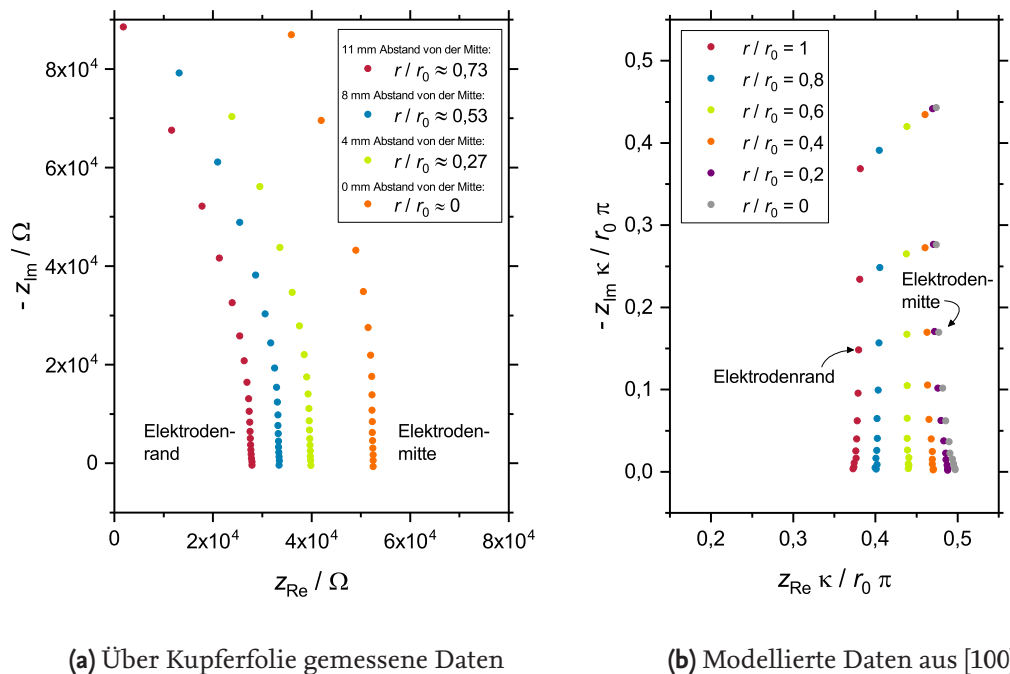


**Abbildung 6.5.:** Oberflächentopographie der untersuchten blanken Kupferfolie, mit Optical Surface Profiling ermittelt: an der geringen Streuung der Höhe ist erkennbar, dass die Probe äußerst gerade im Raum ausgerichtet ist.

### Untersuchung einer Kupferfolie – das Modell der blockierenden Elektrode

Das untersuchte System – eine Metallelektrode, an der in der vorliegenden Elektrolytlösung keine elektrochemische Reaktion abläuft und die von Gefäßwänden umgeben ist – ist insbesondere in seiner Geometrie mit dem von Frateur et al. [100] modellierten System vergleichbar. Auf dieser Basis werden im Folgenden der vorliegende Messaufbau und die Möglichkeit seiner Anwendung für LEIS erläutert.

Hierfür wurden zunächst vier Spektren an unterschiedlichen radialen Positionen auf der untersuchten Elektrode näher betrachtet und mit modellierten Spektren aus [100], bei denen ähnliche geometrische Parameter angenommen wurden, verglichen. Die modellierten Daten aus Abbildung 6.6b wurden der Abbildung 6b der genannten Publikation entnommen. Die dort zugrundeliegenden Modellierungen wurden mithilfe dimensionsloser Größen für Frequenz, radiale Position der Messspitze und Gefäßhöhe durchgeführt, sodass ein quantitativer Vergleich mit den über der Kupferfolie gemessenen Werten (siehe Abb. 6.6a) nicht möglich ist. Das Verhältnis von Elektrodenradius zu Gefäßhöhe sowie der Abstand der Messspitze zur Probe stimmen jedoch näherungsweise mit den im ver-



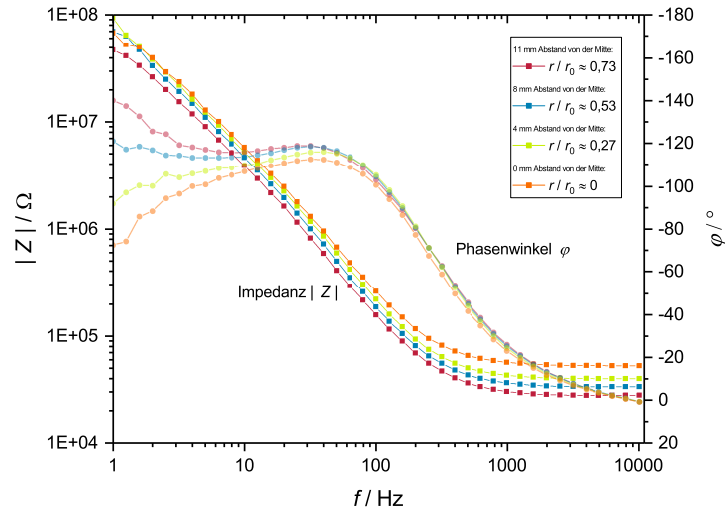
**Abbildung 6.6.:** Vergleich von Impedanzspektren einer blockierenden Elektrode an unterschiedlichen radialen Positionen: gemessene Spektren über einer Kupferfolie im organischen Elektrolytsystem (a) und modellierte Spektren über einer Edelstahlelektrode im wässrigen Elektrolytsystem aus [100] (b).

wendeten LEIS-Messaufbau vorliegenden Verhältnissen überein. Aufgrund der geometrischen Ausdehnung der Messspitze (vgl. Abb. 5.2) konnte der äußerste Rand der Folie im vorliegenden Messsystem jedoch nicht vermessen werden, sodass der am weitesten außen liegende Messpunkt 11 mm von der Mitte der Elektrode entfernt ist, obwohl der Gesamtradius der elektrochemisch zugänglichen Fläche  $r_0 = 17,5$  mm beträgt.

Insgesamt sind beim qualitativen Vergleich der erhobenen mit den modellierten Daten einige Ähnlichkeiten zu erkennen: Im beiden Datensätzen ist deutlich ein im Wesentlichen kapazitives Verhalten auszumachen. Auch aus elektrochemischer Sicht ist dieses Verhalten zu erwarten, da sich an einer blockierenden Elektrode eine Doppelschicht ausbildet, die impedanzspektroskopisch als Kondensator abgebildet wird. Außerdem sind die ohmschen Widerstände, die aus dem x-Achsenabschnitt abgeleitet werden können, in beiden Systemen in der Elektrodenmitte am größten, während am Rand geringere Widerstände gemessen werden. Diese Beobachtung ist bei einer homogenen Metallelektrode wahrscheinlich nicht auf eine Materialeigenschaft zurückzuführen, sondern auf die Geometrie der Zelle und die daraus resultierende Stromdichteverteilung über der Elektrode. Eine geringe Impedanz, wie sie am Rand der Elektrode zu beobachten ist, deutet auf eine hohe Stromdichte hin, während eine hohe Impedanz aus einer geringen Stromdichte folgt (vgl. Kapitel 4.2.1 auf Seite 54 ff.). Die gemessenen Daten ähneln den dargestellten modellierten besonders im hochfrequenten Bereich; bei geringeren Frequenzen weichen die beiden Systeme voneinander ab. Der Verlauf der gemessenen Spektren, deren Realteil mit sinkender Frequenz abnimmt, ist mathematisch mit einem CPE-Parameter  $\alpha > 1$  modellierbar. Da dies jedoch physikalisch unsinnig ist und zur Untersuchung der Annahme, dass es sich hier um eine Messung an einer blockierenden Elektrode handelt, werden die gemessenen Spektren zusätzlich noch in einem Bode-Diagramm betrachtet.

**Bode-Diagramm** Die Darstellung von EIS-Daten in einem Bode-Diagramm vereinfacht insbesondere die Zuordnung eines Modells zum Experiment (vgl. Abschnitt „Bode-Diagramm“ auf Seite 47 f.). Dies soll zur Untersuchung der getroffenen Annahme eines elektrochemischen Systems mit blockierender Elektrode für die in Abbildung 6.6a dargestellten Impedanzspektren genutzt werden. Da für die dargestellten Daten aus [100] lediglich die Werte aus den Nyquist-Plots vorliegen, muss an dieser Stelle auf eine Gegenüberstellung mit modellierten Daten wie in Abbildung 6.6 verzichtet werden. In [68] findet sich ein allgemeiner modellierter Datensatz für ein Impedanzspektrum einer blockierenden Elektrode in Bode-Darstellung. Dieses gleicht den Spektren über der Kupferfolie, deren Bode-Diagramme in Abbildung 6.7 dargestellt sind, im Verlauf von Impedanz und Phasenwinkel.

Die weitere numerische Auswertung der über einer Metallfolie erhobenen Daten konnte demnach mithilfe des angenommenen Modells erfolgen. Durch die kombinierte Betrachtung der Daten in der Nyquist- sowie der Bode-Darstellung ist auf ein Verhalten nach dem



**Abbildung 6.7.:** Bode-Diagramm der in Abbildung 6.6a dargestellten Impedanzspektren, die an verschiedenen radialen Positionen über einer blanken Kupferelektrode aufgenommen wurden.

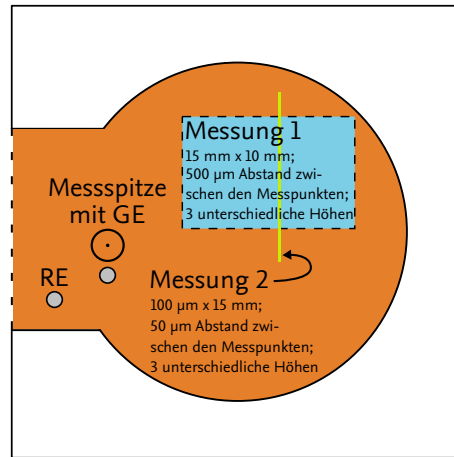
Modell der blockierenden Elektrode zu schließen, das durch Ersatzschaltbild aus einem Widerstand mit einem in Reihe geschalteten *Constant Phase Element* beschrieben wird. Aufgrund des auffälligen Verlaufs des diffusiven Teils im Nyquist-Plot wird lediglich der ohmsche Widerstand  $R_{ohm}$  näher untersucht.

#### Verlauf der Parameter über die Elektrodenfläche

Die über einen numerischen Fit nach diesem Modell erhobenen Daten zu den Messungen werden über die betrachtete Elektrodenfläche aufgetragen und analysiert. Hierbei soll der Fokus auf dem Einfluss der Probenraumgeometrie auf die Werte der betrachteten Parameter liegen.

**Geometrie der Messungen** Zur Einordnung der im Folgenden betrachteten Messungen ist in Abbildung 6.8 gezeigt, in welchen Bereichen des Probenraums diese durchgeführt wurden. Messung 1 erfolgte als Flächenscan mit 15 mm Breite und 10 mm Höhe. Durch die Wahl eines verhältnismäßig großen Abstands zwischen den Messpunkten ( $500\ \mu\text{m}$ ) konnte dieser relativ große Bereich der Probenfläche mit einem vertretbarem Zeitaufwand untersucht und bereits während der Messung ein erster Eindruck der Verteilung des Widerstands über der gewählten Fläche gewonnen werden. Eine weitere LEIS-Messung, die detailliert betrachtet werden soll, ist Messung 2. Hierfür wurde anhand der Ergebnisse aus Messung 1 ein geeigneter Bereich ausgewählt, auf dem eine kleinschrittigere

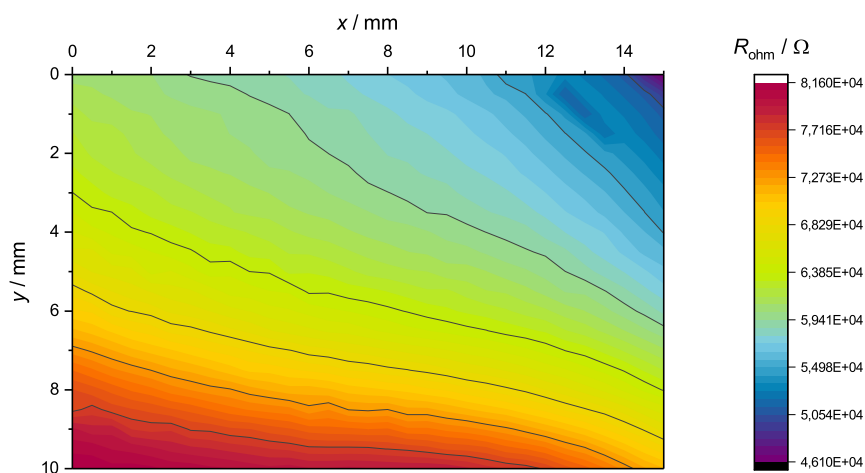




**Abbildung 6.8.:** Schematische Darstellung der Probenraumgeometrie und der Anordnung der an blanker Kupferfolie durchgeführten LEIS-Messungen.

Betrachtung der radialen Verteilung der betrachteten Parameter erfolgte. Die Messung erfolgte auf einer sehr schmalen Breite und mit lediglich drei Messpunkten pro Linie mit einem Abstand von jeweils 50 µm. Aus geometrischen Gründen, insbesondere weil die Gegenelektrode gemeinsam mit der Messspitze über die Probe bewegt wurde, liegen alle vermessenen Stellen eher in der oberen Hälfte der Messzelle.

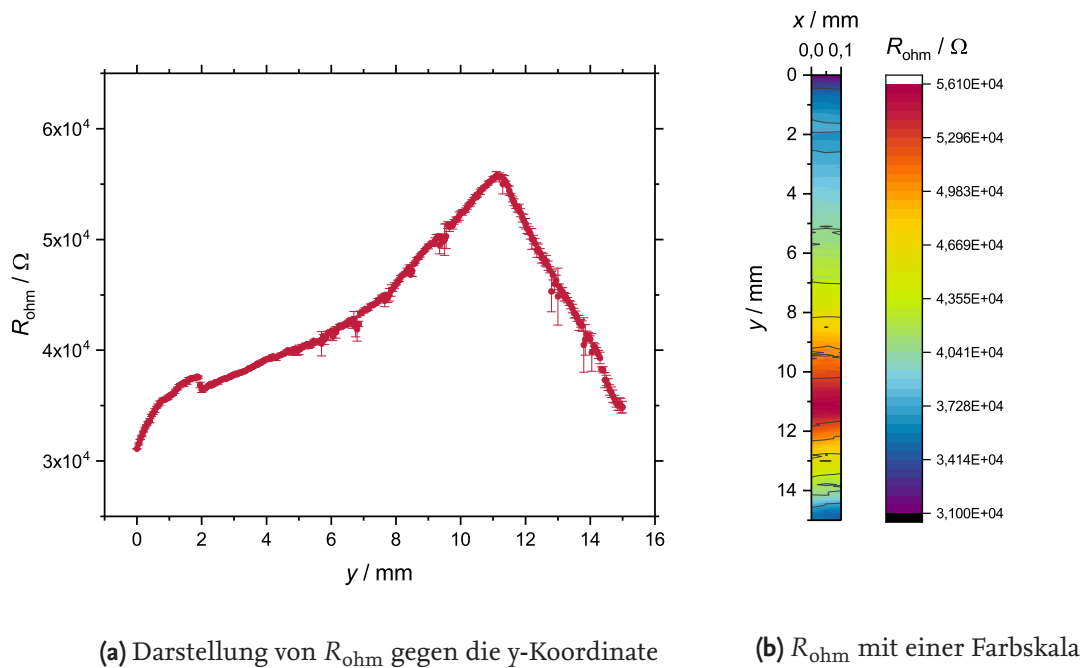
**Verlauf des ohmschen Widerstands über die Elektrodenfläche** Der ohmsche Widerstand über der Elektrodenfläche ist ein wenig fehleranfälliger Parameter, der aus den durchgeführten Messungen erhalten wird. Er ist durch den Betrag der Impedanz  $|Z|$  bei hohen



**Abbildung 6.9.:** Verteilung des ohmschen Widerstandes  $R_{ohm}$  über einer rechteckigen Fläche von 15 mm x 10 mm der untersuchten blanken Kupferfolie (Messung 1).



Frequenzen definiert und sollte lediglich aus einem Realteil bestehen. Im Nyquist-Plot (vgl. Abb. 6.6a) ist dieser aus dem Schnittpunkt des Spektrums mit der x-Achse zu ermitteln, im Bode-Diagramm (vgl. Abb. 6.7) dagegen durch den Grenzwert, den  $|Z|$  bei hohen Frequenzen annimmt. In beiden genannten Abbildungen ist bereits zu erkennen, dass der ohmsche Widerstand über der blanken Kupferfolie in der Mitte der Elektrode einen größeren Betrag aufweist als am Rand. Diese Beobachtung ist auch bei der Betrachtung der Messungen 1 und 2 wiederzufinden, wie die Abbildungen 6.9 und 6.10 zeigen.



**Abbildung 6.10.:** Verteilung des ohmschen Widerstandes  $R_{\text{ohm}}$  über einer 15 mm langen Linie der untersuchten blanken Kupferfolie in zwei unterschiedlichen Darstellungen (Messung 2).

Der gefundene Verlauf des ohmschen Widerstands in der beschriebenen Messzellegeometrie ähnelt in den wesentlichen Aspekten den Ergebnissen der Studie von Frateur et al. [100], auf die sich dieses Experiment in Teilen stützt. Eine Übereinstimmung mit Simulations- und Experimentalergebnissen aus der Literatur lässt darauf schließen, dass der erarbeitete Messaufbau sowie die konstruierte Messzellegeometrie geeignet sind, um LEIS-Experimente durchzuführen und deren Ergebnisse in weiterführenden Betrachtungen zu nutzen.

Ganz allgemein betrachtet erscheint das Ergebnis, eine heterogene Verteilung des ohmschen Widerstands über einer homogenen Oberfläche, zunächst unerwartet. Mithilfe der Stromdichteverteilung über unterschiedlichen Elektrodengeometrien und des dazugehörigen Potentialfeldes in der Elektrolytlösung, die in Kapitel 4.2.1 auf Seite 54 ff. vorgestellt wurden, lässt sich diese Beobachtung jedoch erklären: In der vorliegenden Probenraum-

geometrie liegt die Kupferfolie zwar als versenkte Elektrode vor, allerdings lässt sie sich aus räumlichen Gründen nicht so weit versenken wie es nötig wäre, um den Einfluss der radialen Position vollständig zu eliminieren. Dies passiert nach den Modellierungen aus [100] erst, wenn die Gefäßwand doppelt so hoch ist wie der Elektrodenradius.

Besonders die Stromdichte- und Potentialverteilungen im Elektrolytmedium über Scheibenelektroden wurden in unterschiedlichen Studien modelliert und untersucht. Eine der ersten Publikationen die sich mit dieser Thematik beschäftigt stammt von John Newman [128]. Hier wurden die modellierte Stromdichteverteilung bei einem einheitlichen Potential sowie die modellierte Potentialverteilung bei einer einheitlichen Stromdichte über der Elektrode dargestellt. Durch die Anwendung des ohmschen Gesetzes auf diese modellierten Daten wird ein Verlauf für den ohmschen Widerstand über der Elektrode erhalten, der dem hier gemessenen entspricht: ein höherer ohmscher Widerstand in der Elektrodenmitte und ein geringerer Wert am Rand. Dies lässt sich vor allem auf die bessere Erreichbarkeit des Elektrodenrands für elektrochemisch aktive Ionen aus der Lösung zurückführen [90]. Die vorliegende Elektrodengeometrie entspricht zwar nicht vollständig der einer in einen Isolator eingelassenen Scheibenelektrode, jedoch werden einige der hier erwarteten Effekte beobachtet.

# 7 Ergebnisse I:

## Beobachtung des Ladeprozesses

Die wesentliche Veränderung, die eine Lithium-Ionen-Elektrode während ihrer Nutzung durchläuft, ist das regelmäßige Laden und Entladen, also die Lithium-Interkalation in das und -Deinterkalation aus dem Aktivmaterial. Zu den Prozessen, die hierbei innerhalb der Elektrode ablaufen, gehört beispielsweise die Volumenausdehnung des Aktivmaterials, die in der sogenannten Zellatmung resultiert. Diese kann über die Lebensdauer einer Zelle zum Verlust des elektrischen Kontakts zwischen Aktivmaterial und Ableiterfolie führen. Auch Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Bestandteile einer Elektrode mit dem Ladungszustand können bei der ladungszustandsabhängigen Untersuchung von Elektroden erfasst werden. Die Beobachtung solcher Prozesse und Veränderungen ist aus unterschiedlichen Gründen von Interesse für die Weiterentwicklung von Batteriematerialien und ihren Herstellungsprozessen. Mithilfe der LEIS wird im folgenden Kapitel geprüft, ob der vorliegende Versuchsaufbau geeignet ist, den Ladeprozess einer Lithium-Ionen-Elektrode zu beobachten.<sup>1</sup>

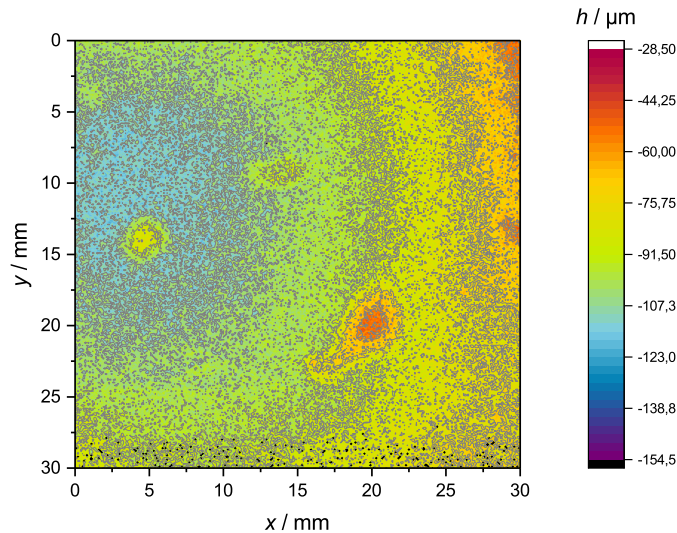
### 7.1. Experimentelle Durchführung

Für diese Untersuchung wurde eine Lithium-Ionen-Kathode mit Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) genutzt. Die Herstellung der Elektrode erfolgte aus einer Paste, deren feste Bestandteile zu 90 % aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 5 % Ruß als Leitadditiv und 5 % PVDF als Binder bestanden. Mithilfe eines Filmziehgeräts wurde eine 150 µm dicke Schicht der Paste auf die Aluminium-Ableiterfolie aufgetragen und getrocknet. Nach der Trocknung wurde aus der Elektrode ein geeignetes Stück ausgeschnitten, auf den LEIS-Probenhalter geklebt und in die trockene Atmosphäre der Glovebox eingebracht. Von der mithilfe der OSP-Technik ausgerichteten Probe wurde im Anschluss eine detailliertere OSP-Messung aufgenommen, um die Oberflächentopographie der untersuchten Elektrode zu dokumentieren.

Das Ergebnis dieser Oberflächenmessung ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Probe insgesamt gleichmäßig ausgerichtet ist und somit davon

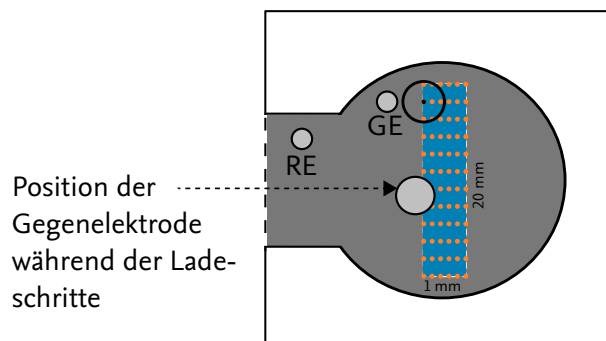
---

<sup>1</sup>Die in diesem Unterkapitel betrachteten Untersuchungen sowie die dazugehörigen Ergebnisse wurden in [129] veröffentlicht.



**Abbildung 7.1.:** Oberflächentopographie der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode, mit *Optical Surface Profiling* ermittelt.

ausgegangen werden kann, dass der Abstand zwischen Probe und Messspitze bei den LEIS-Messungen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Ein Aspekt, der in den OSP-Daten auffällt, ist neben der Probenausrichtung die eigentliche Topographie der Elektrode. Es erscheinen ringförmige Erhebungen um eine runde Vertiefung mit etwa 15 mm Durchmesser, die einer kreisförmigen Welle ähneln. Der Einfluss der absoluten Höhenunterschiede, die im Bereich  $< 100 \mu\text{m}$  liegen, auf die Ergebnisse bei LEIS-Messungen ist vermutlich dennoch vernachlässigbar. Nichtsdestotrotz sollte die hier beobachtete Oberflächenstruktur bei der Interpretation von Ergebnissen beachtet werden.



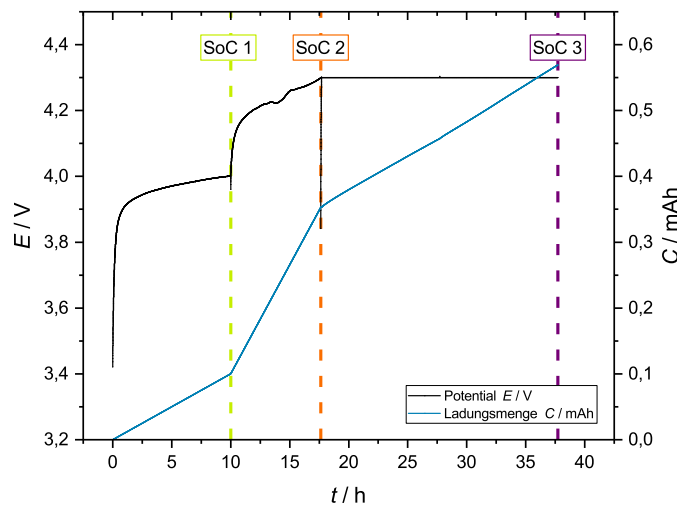
**Abbildung 7.2.:** Experimenteller Aufbau zur Untersuchung einer Lithium-Ionen-Kathode bei unterschiedlichen Ladungszuständen. Der blau markierte Bereich gibt die untersuchte Fläche an, jeder der orangefarbenen Punkte steht für ein gemessenes Impedanzspektrum.

### 7.1.1. Aufbau des Experiments und Durchführung der Messungen

Zur weiteren Durchführung des geplanten Experiments wurde die Elektrode in der Messzelle mit dem hierfür konzipierten Tefloneinsatz fixiert und der Probenraum mit Elektrolytlösung gefüllt. Um die Elektrode schrittweise zu laden und so den Vergleich unterschiedlicher Ladungszustände miteinander zu ermöglichen, wurde eine metallische Lithium-Gegenelektrode möglichst nahe an der Probe positioniert. Auf diese Weise können Überspannungen, die durch die geringe Elektrolytleitfähigkeit auftreten, minimiert werden. Die Ladeschritte erfolgten anschließend mit einem sehr geringen Strom von maximal 0,05 C.

Für die LEIS-Messungen wurde die für den Ladeschritt verwendete Lithium-Gegenelektrode entfernt und ein Bereich auf der Probenoberfläche für die Untersuchungen ausgewählt. Die Geometrie des Messaufbaus ist in Abbildung 7.2 visualisiert: Die längliche Form der gemessenen Fläche soll sicherstellen, dass eventuell vorliegende Einflüsse der radialen Messposition detektiert werden. Auf der  $1\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  großen Fläche wurden pro untersuchtem Ladungszustand 66 Spektren aufgenommen – die Positionen sind durch die orangefarbenen Punkte in der Abbildung angegeben. Die Spektren wurden mit einer Anregungsamplitude von 100 mV, 10 Messungen pro Dekade und 10 Integrationszyklen im Frequenzbereich von 1 kHz und 50 mHz aufgenommen.

Zur Erreichung unterschiedlicher Ladungszustände wurde die Elektrode in der Messzelle schrittweise geladen. Während der Unterbrechungen wurden die LEIS-Messungen durchgeführt. In Abbildung 7.3 ist diese Vorgehensweise mithilfe der umgesetzten Ladungs-



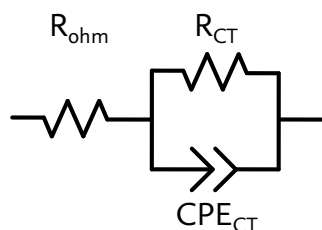
**Abbildung 7.3.:** Ladeschritte an der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode. Die Unterbrechungen, während derer die beschriebenen LEIS-Untersuchungen durchgeführt wurden, sind durch die farbigen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

menge und des erhaltenen Potentialverlaufs gegen die Zeit dargestellt. Außerdem sind die Unterbrechungen, die für die Untersuchung der Elektrodenoberfläche mittels LEIS genutzt wurden, in der Abbildung markiert. Basierend auf der Annahme, dass die Elektrode zum Ende dieses mehrschrittigen Ladevorgangs als vollständig geladen betrachtet werden kann, ergeben sich die untersuchten Ladungszustände zu etwa 19,6%, 58,4% und 100% SoC. Die ersten beiden Ladungszustände wurden durch die Ladung der Elektrode mit einer konstanten Stromstärke (*Constant Current*, CC) erreicht. Zu Beginn wurde hierfür eine Stromstärke von 0,01 mA gewählt. Aufgrund des relativ langsamen Anstiegs des Zellpotentials während dieses Ladeschritts wurde sie für den nächsten Schritt auf 0,03 mA erhöht. Durch zwei Ladeschritte mit konstanter Spannung (*Constant Voltage*, CV) von 4,3 V wurde anschließend der dritte Ladungszustand eingestellt.

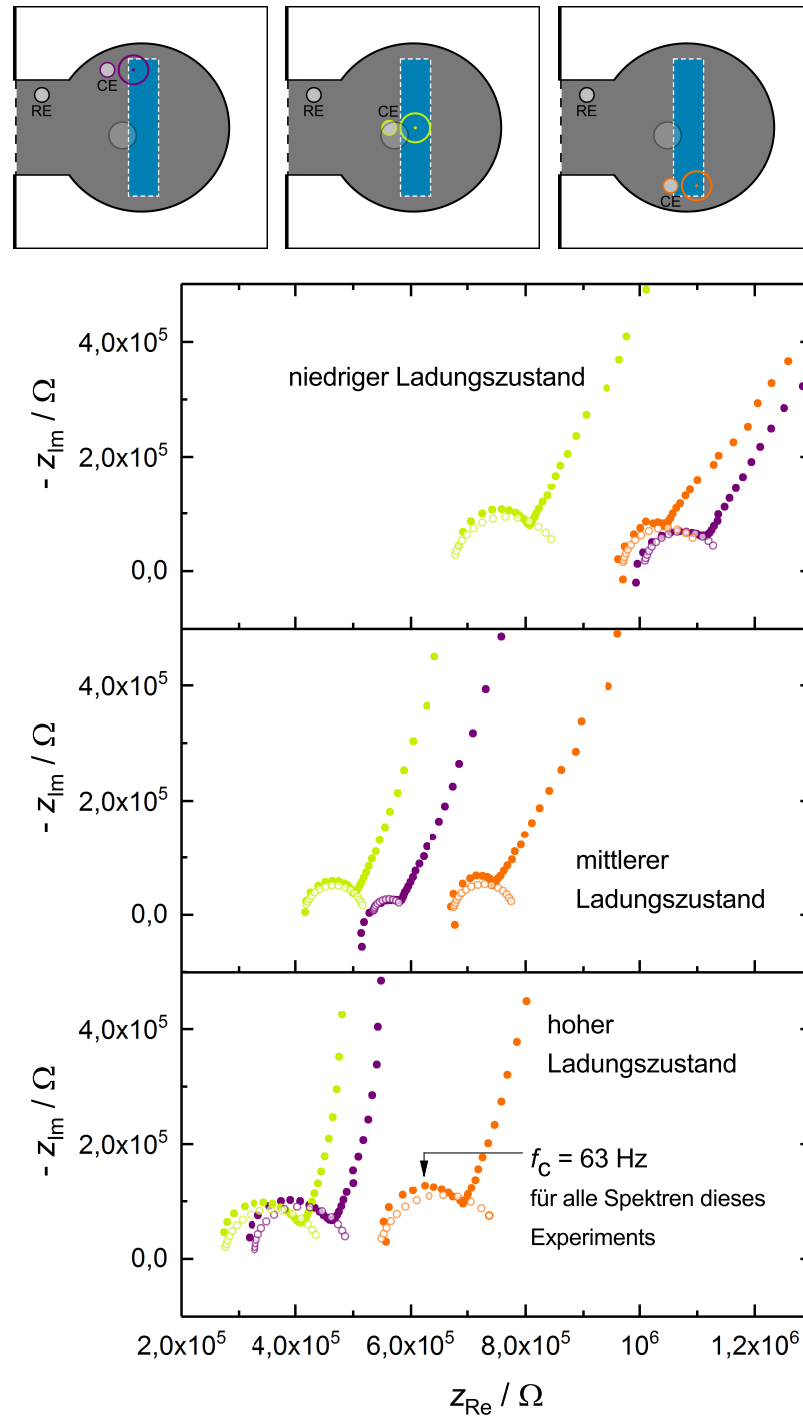
## 7.2. Erhaltene Spektren und Datenverarbeitung

Zur Evaluierung der Impedanzspektren, die über der Elektrodenfläche aufgenommen wurden, sind in Abbildung 7.5 neun Spektren von drei unterschiedlichen radialen Positionen bei den untersuchten Ladungszuständen dargestellt. In den Spektren ist jeweils ein Halbbogen mit einem darauf folgenden Diffusionsteil erkennbar. In dieser grundsätzlichen Untersuchung wird lediglich der Verlauf des ohmschen Widerstands sowie des Ladungstransferwiderstands betrachtet, sodass der Diffusionsteil zunächst nicht berücksichtigt wird. Der beobachtete Halbbogen mit einer charakteristischen Frequenz von 63 Hz wurde mithilfe der DRT-Methode (vgl. S. 50) untersucht. Die Berechnungen ergaben, dass das Signal von einem einzelnen elektrochemischen Prozess stammt, der aufgrund des untersuchten Systems sowie des Werts für die charakteristische Frequenz dem Ladungstransferwiderstand der Lithium-Insertions-Reaktion zugeordnet wird.

Zur Quantifizierung der erhaltenen Daten wurde der hochfrequente Teil der Spektren, demzufolge der beobachtete Halbbogen im vorderen Teil, mit dem in Abbildung 7.4 dargestellten Ersatzschaltbild gefittet. Der ohmsche Widerstand  $R_{\text{ohm}}$  und der Ladungstransferwiderstand  $R_{\text{CT}}$  sowie ihr Verlauf über die Elektrodenfläche wurden anschließend näher betrachtet. Neben den exemplarischen Spektren sind die Ergebnisse der Ersatzschaltbild-Fits als nicht ausgefüllte Kreise in Abbildung 7.5 dargestellt.



**Abbildung 7.4.:** Ersatzschaltbild, das zum Fit der in diesem Experiment erhaltenen Spektren genutzt wurde.

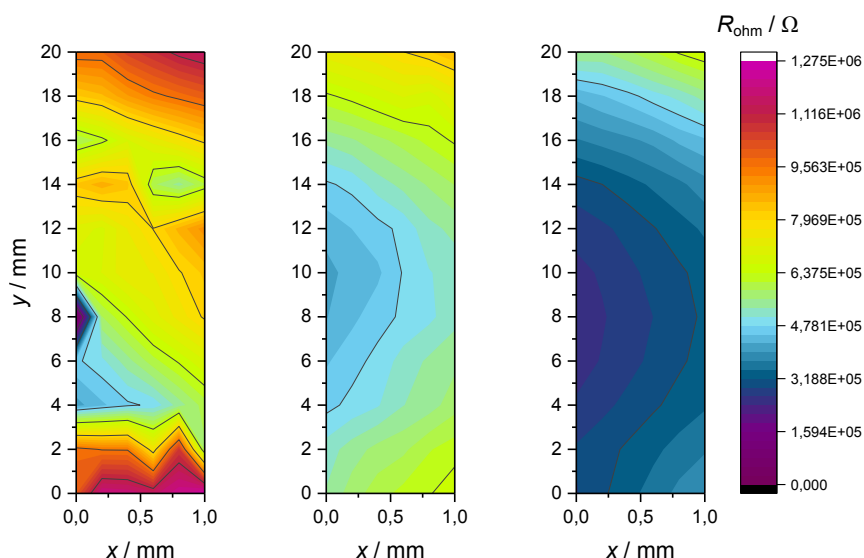


**Abbildung 7.5.:** Impedanzspektren an drei verschiedenen Stellen auf der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode bei drei unterschiedlichen Ladungszuständen (zur Korrelation der Farben mit den Positionen, siehe Skizzen im oberen Bereich der Abbildung). Die nicht ausgefüllten Kreise geben die Verläufe der Fit-Ergebnisse an.

## 7.3. Verteilung der ermittelten Widerstände über die Elektrodenoberfläche

### 7.3.1. Ohmscher Widerstand

Der ohmsche Widerstand setzt sich bei orts aufgelösten Messungen aus dem Elektrolytwiderstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche und dem elektrischen Widerstand der Probe an der untersuchten Position zusammen. Da sich der Elektrolyt in dem vorliegenden Aufbau frei über der untersuchten Elektrode verteilt, wird dieser Anteil als konstant betrachtet. Demzufolge hängen Änderungen des Betrags von  $R_{\text{ohm}}$  insbesondere mit Veränderungen in der Elektrode zusammen.



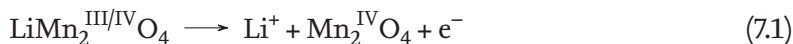
**Abbildung 7.6.:** Verteilung des ohmschen Widerstands auf der untersuchten Elektrodenfläche (vgl. Abb. 7.2) bei niedrigem, mittlerem und hohem Ladungszustand (v. l. n. r.).

Bei der Betrachtung der Verteilung von  $R_{\text{ohm}}$  bei den drei untersuchten Ladungszuständen in Abbildung 7.6 wird deutlich, dass der Aufbau des Experimentes einen beträchtlichen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse hat: Die Anordnung der für die Ladeschritte genutzten Lithium-Gegenelektrode, die während der LEIS-Messungen entfernt wurde um die betrachtete Fläche vollständig abzubilden, ist anhand der dargestellten Verteilung nachvollziehbar. Dieser Aspekt sollte besonders im Hinblick auf die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus für weiterführende Untersuchungen bedacht werden.

Generell ist zu beobachten, dass der ohmsche Widerstand der Elektrode während des Ladeprozesses, also mit zunehmender Lithium-Deinterkalation aus dem Aktivmaterial, abnimmt. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode, die diesen Widerstand mitbestimmt,



wird von zwei Faktoren beeinflusst: einerseits von der Menge und den spezifischen Eigenschaften des Leitfähigkeitsadditivs in der vorliegenden Kompositelektrode und andererseits von der Leitfähigkeit des Aktivmaterials, das mit 90 % Massenanteil die Hauptkomponente der Elektrode darstellt. Da sich während des Ladeprozesses weder der Anteil noch die Eigenschaften des Leitfähigkeitsadditivs ändern, ist der variierende Betrag von  $R_{\text{ohm}}$  wahrscheinlich auf Leitfähigkeitsunterschiede von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  verschiedener Lithiierungsgrade zurückzuführen. Dieser Zusammenhang wurde bereits in verschiedenen Studien beobachtet [130, 131]. Der Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit von Lithiummanganoxid basiert im Wesentlichen auf den ungepaarten Elektronen der  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Ionen und deren Fähigkeit, auf kurzen Distanzen von einem Manganion zum nächsten zu „springen“ [132, 133]. Die Leitfähigkeit hängt demnach von dem Anteil verfügbarer Elektronen ab, die sich aus den Elektronenkonfigurationen der vorliegenden Oxidationszustände ergeben: Elementares Mangan liegt mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$  vor, sodass sich für die hier vorkommenden Oxidationsstufen  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  die Elektronenkonfigurationen  $[\text{Ar}] 3d^4$  und  $[\text{Ar}] 3d^3$  ergeben. Demzufolge liegen im  $\text{Mn}^{\text{III}}$  vier ungepaarte Elektronen als potentielle Ladungsträger vor, im  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  dagegen lediglich drei.



Anhand der während der Lithium-Deinterkalation ablaufenden elektrochemischen Reaktion, die in Gleichung 7.1 angegeben ist, wird eine Veränderung der Leitfähigkeit von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  deutlich: die Redoxreaktion, aufgrund derer ein Elektron freigesetzt wird und ein Lithiumion deinterkaliert, ist die Oxidation des im  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  enthaltenen  $\text{Mn}^{\text{III}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Der verringerte Anteil an Ladungsträgern (ungepaarte Elektronen aus  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) sollte zu einer abnehmenden Leitfähigkeit bzw. einem steigenden Widerstand führen. Da dies nicht dem beobachteten Verlauf entspricht, ist von einem weiteren Aspekt auszugehen, der einen gegenläufigen Effekt hervorruft. Während der Delithiierung bleibt die Kristallstruktur des Aktivmaterials zwar erhalten, jedoch nehmen die Abstände zwischen den Manganionen in der Spinellstruktur ab. Dadurch, dass die Elektronen im delithiierten Zustand eine geringere „Sprungdistanz“ zurücklegen müssen, steigt die elektrische Leitfähigkeit und der beobachtete ohmsche Widerstand sinkt. [133]

Nach erfolgtem Ladungstransfer mit dem verwendeten Aufbau, hier beim mittleren und hohen untersuchten Ladungszustand der Elektrode, findet sich der geringste ohmsche Widerstand in dem Bereich, über dem die metallische Lithium-Gegenelektrode während des Ladeprozesses platziert ist. Diese Beobachtung zeigt den Einfluss des experimentellen Aufbaus auf die erhaltenen Ergebnisse: Die Stelle der Kompositelektrode, die während des Ladevorgangs der Gegenelektrode am nächsten ist, weist den geringsten ohmschen Widerstand auf. Nach den zuvor geschilderten Überlegungen zum Zusammenhang zwischen

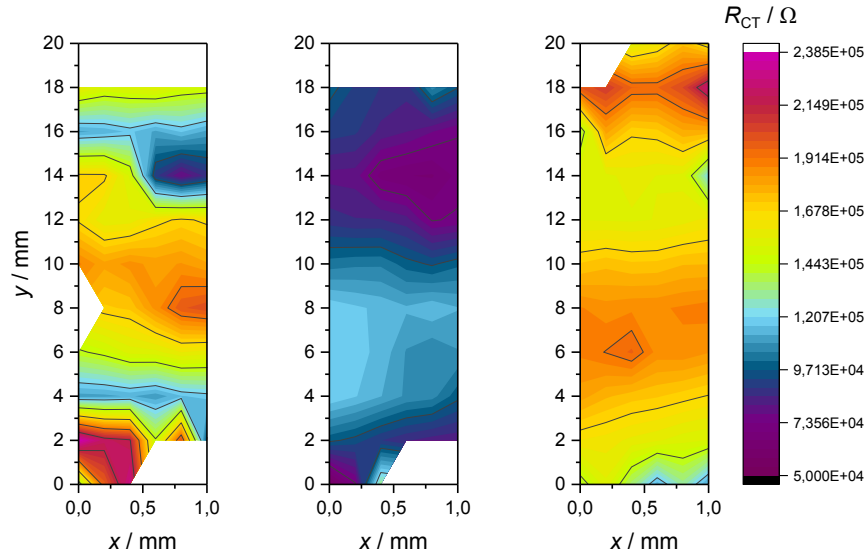
$R_{\text{ohm}}$  und dem lokalen Lithiierungsgrad bzw. Ladungszustand bedeutet dies, dass ein geringer Abstand zwischen den Elektroden zu einer bevorzugten Reaktion führt. So werden die Aktivmaterialpartikel der Kompositelektrode in direkter Nähe zur Lithium-GE als erstes delithiiert und weisen den höchsten lokalen Ladungszustand auf. Eine interessante weiterführende Fragestellung zu dieser Beobachtung könnte sich damit beschäftigen, ob sich ein solcher Gradient über die Elektrodenfläche während einer längeren Ruhephase ausgleicht – möglicherweise durch die Diffusion von Lithiumionen parallel zur Oberfläche.

Ein Aspekt, der bei der gemeinsamen Betrachtung der Oberflächentopographie (vgl. Abb. 7.1) und der Verteilung des ohmschen Widerstands (vgl. Abb. 7.6) auffällt, ist die Ähnlichkeit in der Verteilung des jeweiligen Parameters durch einen kreisförmigen Verlauf. Eine naheliegende Annahme hierzu ist, dass die Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche entgegen den Erwartungen einen Einfluss auf die LEIS-Messungen haben. Bei näherer Betrachtung der Zusammenhänge wird jedoch deutlich, dass diese nicht zutrifft: In der OSP-Messung zur Oberflächentopographie ist eine zentrale Absenkung der Elektrodenoberfläche zu beobachten. Aus dieser Absenkung folgt ein größerer Abstand zwischen Messspitze und Probe in diesem Bereich, was nach den Beobachtungen aus Abbildung 5.7b zu einem höheren ohmschen Widerstand führen würde. Da der in diesem Experiment beobachtete ohmsche Widerstand in der Mitte der kreisförmigen Muster geringer ist als weiter außen, ist ein Einfluss der Oberflächentopographie auf die Ergebnisse der LEIS-Messungen dieses Experiments auszuschließen und der zuvor postulierte Zusammenhang zwischen dem lokalen Ladungszustand der Elektrode und dem beobachteten Widerstand wahrscheinlich.

### 7.3.2. Ladungstransferwiderstand

Der Ladungstransferwiderstand wurde mithilfe des oben gezeigten Ersatzschaltbildes aus den Halbbögen der erhaltenen Spektren ermittelt. Anders als beim ohmschen Widerstand ist hier kein direkter Einfluss des experimentellen Aufbaus auf die Ergebnisse zu beobachten. Bei manchen gemessenen Spektren, insbesondere am Rand der vermessenen Fläche, war der beobachtete Halbbogen nicht deutlich genug auszumachen, sodass das Spektrum nicht innerhalb eines akzeptablen Fehlerbereichs gefittet werden konnte. Diese Stellen, an denen kein Wert für  $R_{\text{CT}}$  vorliegt, sind in Abbildung 7.7 als weiße Bereiche dargestellt.

Für den niedrigen untersuchten Ladungszustand ist eine inhomogene Verteilung des Ladungstransferwiderstands, die sich über einen großen Wertebereich erstreckt, zu beobachten. Während des Ladeprozesses nimmt die Homogenität in dem untersuchten Bereich deutlich zu, der Betrag von  $R_{\text{CT}}$  dagegen nimmt ab. Beim höchsten Ladungszustand ist ein Ladungstransferwiderstand zu beobachten, der wiederum deutlich homogener über der untersuchten Elektrodenfläche verteilt und angestiegen ist.



**Abbildung 7.7.:** Verteilung des Ladungstransferwiderstands auf der untersuchten Elektrodenfläche (vgl. Abb. 7.2) bei niedrigem, mittlerem und hohem Ladungszustand (v.l. n. r.).

Dass der Ladungstransferwiderstand während des Ladeprozesses der Elektrode erst ab- und anschließend wieder zunimmt erscheint zunächst unerwartet. Durch detailliertere Überlegungen zu den hierbei ablaufenden Prozessen ergibt sich jedoch eine Erklärung dieser Beobachtung: Da die Elektrode sowie das enthaltene Aktivmaterial sich bei einem mittleren Ladungszustand in keinem ihrer Extremzustände befinden, liegt die Energiebarriere für die Interkalation der Lithiumionen in die und Deinterkalation aus der Elektrode in einem vergleichbaren Bereich. So ergibt sich ein verhältnismäßig geringer Widerstand für die ablaufende Interkalationsreaktion. Bei einem hohen Ladungszustand ist die Delithiierung der Elektrode im vorgegebenen Potentialfenster weitestgehend abgeschlossen, sodass eine weitere Reaktion in Richtung der Ladereaktion mit einem größeren Ladungstransferwiderstand verbunden ist. Analog dazu ist der Widerstand für die Entladereaktion bei einem geringen Ladungszustand mit einem höheren Widerstand behaftet. Diese Zusammenhänge wurden bereits bei der Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden in Halb- und Vollzellen gefunden [134].

## 7.4. Zusammenfassung zur Beobachtung des Ladeprozesses

Anhand des vorgestellten Experiments konnte der Ladeprozess einer Lithiummanganoxid-Kathode mithilfe der LEIS-Methode abgebildet werden. Hierfür wurden über der Elektrodenoberfläche Impedanzspektren bei verschiedenen Ladungszuständen der Elektrode aufgenommen und ausgewertet. Die Spektren zeigen einen deutlich erkennbaren Halb-

bogen, der aufgrund seiner charakteristischen Frequenz dem Ladungstransferwiderstand der Interkalationsreaktion zugeordnet werden konnte. Gemeinsam mit dem ohmschen Widerstand, der aus dem Schnittpunkt der Spektren mit der realen Achse erhalten wurde, konnte die Verteilung des Ladungstransferwiderstands über der untersuchten Fläche bei einem geringen, einem mittleren und einem hohen Ladungszustand aufgetragen und beurteilt werden. Hierbei ergab sich für den ohmschen Widerstand eine deutliche Abhängigkeit vom Ladungszustand der Elektrode sowie vom Messaufbau während des Ladeprozesses. Für den Ladungstransferwiderstand dagegen konnte ein Abfall beim mittleren Ladungszustand beobachtet werden, der sich mit den Erkenntnissen aus anderen elektrodenaufgelösten Messungen deckt.

Durch die Verwendung einer (näherungsweise) punktförmigen Lithium-Gegenelektrode für den Ladeprozess der zu untersuchenden Kathode können die beobachteten Ergebnisse zwar grundsätzlich genutzt werden um den Verlauf des Ladeprozesses abzubilden. Für Studien, bei denen inhomogene Elektrodeneigenschaften als zusätzliche Parameter evaluiert werden sollen, muss der vorliegende Aufbau jedoch weiterentwickelt werden – beispielsweise durch die Verwendung einer flachen Lithium-Gegenelektrode über der Probe zur Durchführung der Ladung und Entladung.

## 8 Ergebnisse II:

# Untersuchung von Defekten

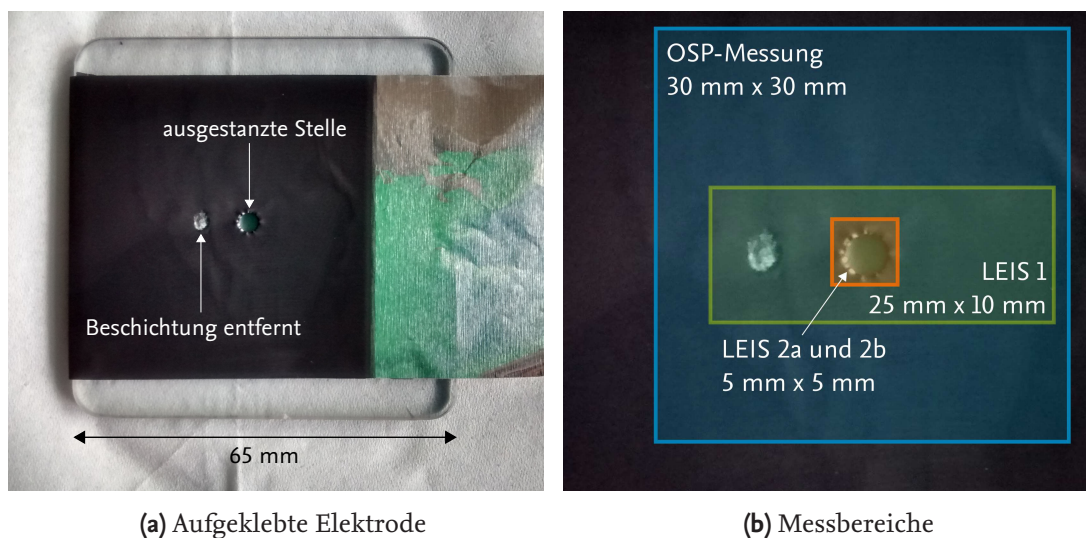
Neben der Beobachtung des Ladeprozesses einer Elektrode (siehe Kapitel 7) ist eine wesentliche Fragestellung, die sich bei der Verwendung von LEIS ergibt, die nach dem Einfluss von lokalen Inhomogenitäten der Elektrodenoberfläche auf ihre elektrochemischen Eigenschaften. Hierfür wurde eine Lithium-Ionen-Elektrode verwendet, die an zwei unterschiedlichen Stellen gezielt beschädigt worden war: An einer Stelle wurde mechanisch ein Teil der Beschichtung entfernt, sodass die blanke Ableiterfolie zum Vorschein kam, an einer weiteren Stelle wurde ein Stück der Elektrode ausgestanzt, sodass hier der isolierende Probenhalter betrachtet wurde. Beide Beschädigungen haben eine größere geometrische Ausdehnung als es bei der Untersuchung von realen Fertigungsfehlern zu erwarten wäre. Da hier jedoch zunächst ein allgemeines Bild des Einflusses von Defekten skizziert wird, wurden diese so groß gewählt, dass auftretende Einflüsse sicher beobachtbar sind.

Zusätzlich zur Untersuchung lokaler Elektrodeneigenschaften im Bereich der Defekte besteht die Möglichkeit, aus den Ergebnissen an den Defekträndern Erkenntnisse zum Auflösungsvermögen des vorliegenden Aufbaus zu gewinnen. Darüber hinaus wäre die Verwendung eines solchen Oberflächendefekts langfristig zur räumlichen Zuordnung verschiedener orts aufgelöster Informationen zueinander denkbar. Dieser Ansatz könnte hilfreich werden, da der Aufbau des Messgeräts derartige Zuordnungen lediglich innerhalb einer Technik und nur, wenn die Messzelle während der Experimente nicht bewegt wird, erlaubt. Die Koordinaten des Positioniersystems werden in absoluten Werten gegen ihre maximale Auslenkung angegeben.

### 8.1. Aufbau und Durchführung des Experiments

Für dieses Experiment wurde eine Lithium-Ionen-Kompositelektrode aus der kontinuierlichen Fertigung der BLB genutzt. Die Elektrode besteht zu 90 % aus Aktivmaterial (Lithiumnickelmangancobaltoxid,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , NMC111), zu 4 % aus PVDF-Binder, zu 2 % aus Leitgraphit und zu 4 % aus Leitruß (Carbon Black, CB). Eine detaillierte Beschreibung der Fertigung sowie der chemisch-physikalischen Charakterisierung der genutzten Elektroden findet sich in [135].

Die untersuchte Elektrode wurde an zwei unterschiedlichen Stellen mechanisch manipuliert. Die auf diese Weise entstandenen Defekte auf der Oberfläche sollten bezüglich ihres elektrochemischen Verhaltens im Vergleich zur intakten Elektrodenbeschichtung untersucht werden. Einerseits wurde in einem Bereich von etwa  $2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  die Aktivmaterialbeschichtung von der Ableiterfolie entfernt, andererseits wurde ein kreisförmiges Elektrodenstück mit einem Durchmesser von  $3\text{ mm}$  ausgestanzt. Im Anschluss wurde die Elektrode auf einen der Plexiglas-Probenhalter geklebt und in die Inertgasatmosphäre der Glovebox gebracht. In Abbildung 8.1 ist in Teil a ein Foto der aufgeklebten Elektrode mit den vorgenommenen Manipulationen dargestellt. Abbildungsteil b gibt die Bereiche, in denen die unterschiedlichen Messungen während des Experiments durchgeführt wurden, in Relation zu den manipulierten Bereichen wieder, um eine räumliche Zuordnung der in diesem Kapitel präsentierten Messergebnisse zu ermöglichen.

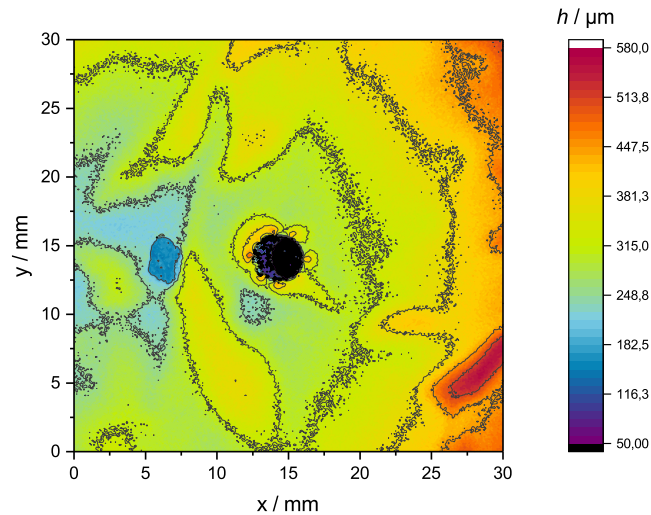


**Abbildung 8.1.:** Fotos der untersuchten Kompositelektrode mit den mechanisch manipulierten Bereichen, die im Vergleich zur intakten Elektrodenoberfläche betrachtet werden: a) auf den Probenhalter geklebte Elektrode; b) vergrößerte Abbildung des mittleren Bereichs mit räumlicher Zuordnung der durchgeführten Messungen.

### 8.1.1. Probenausrichtung und Messung der Oberflächentopographie

Die präparierte Elektrode wurde in die Messzelle gelegt und möglichst gerade im Raum ausgerichtet. Anschließend erfolgte die Aufnahme einer detaillierten Messung der Oberflächentopographie, mit der die Ausrichtung sowie die Lage der beiden zu charakterisierenden Stellen auf der Oberfläche untersucht werden sollten. In der Darstellung der Ergebnisse (Abb. 8.2) ist besonders die ausgestanzte Defektstelle in der Mitte der vermessenen Elektrodenoberfläche deutlich zu erkennen. Der weitere Defekt, an dem die Aktivmaterialbeschichtung von der Ableiterfolie entfernt wurde, ist etwa  $8\text{ mm}$  links von der Stanzung als blauer Bereich erkennbar.





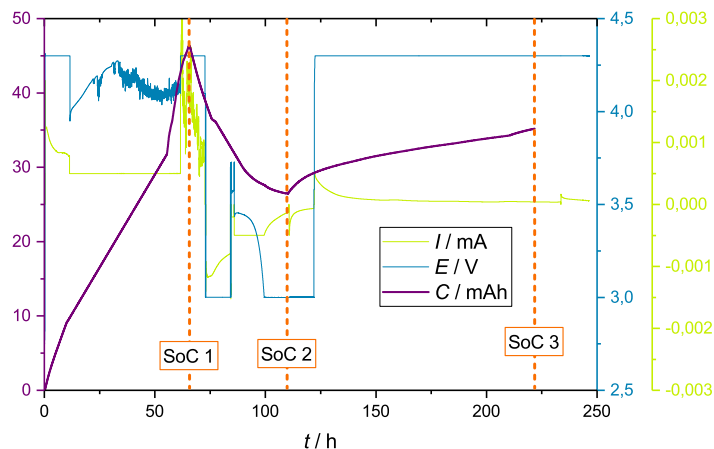
**Abbildung 8.2.:** Oberflächentopographie der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode mit den beschriebenen Beschädigungen der Oberfläche: die ausgestanzte Stelle in der Mitte der Abbildung ist klar zu sehen; der Bereich in dem die Elektrodenbeschichtung entfernt wurde ist etwa 8 mm links davon erkennbar.

Der Gesamtverlauf der gemessenen und dargestellten Topographie deutet außerdem auf einen Einfluss des Stanzvorgangs auf die umliegende Elektrodenoberfläche hin. Insbesondere rechts von der Stanzstelle scheint die Elektrode trotz der Befestigung auf dem Probenhalter leicht nach oben verformt zu sein. Möglicherweise ist diese Beobachtung auf die Zugkräfte auf die Ableiterfolie während des Stanzvorganges zurückzuführen. Da die mit LEIS untersuchten Oberflächen außerhalb dieser Bereiche liegen (vgl. Abb. 8.1b), ist ihr Einfluss auf die LEIS-Messungen dieses Experiments hinsichtlich des Abstands zwischen Elektrodenoberfläche und Messspitze vernachlässigbar.

### 8.1.2. Ladeprozess

Die Einstellung verschiedener Ladungszustände zum Vergleich unterschiedlicher Zustände der Elektrode untereinander war auch bei dieser Untersuchung geplant. Im Vergleich zum Experiment aus Kapitel 7 wurde eine weiterentwickelte Variante des experimentellen Aufbaus genutzt, bei der die Gegenelektrode für die elektrochemische Reaktion während des Lade- und Entladeprozesses aus einem Stück Lithiumfolie besteht, das über der Probe abgesenkt wird. Im Gegensatz zur zuvor genutzten Gegenelektrode aus einem Stück Lithiumdraht wurde so ein näherungsweise konstanter Abstand zwischen Probe und Gegenelektrode an allen Positionen der Probe erreicht. Auf diese Weise sollte das in zuvor beobachtete Phänomen des Einflusses der GE-Position umgangen werden.

Die Elektrode wurde in mehreren Teilschritten ge- und entladen und bei unterschiedlichen Ladungszuständen impedanzspektroskopisch untersucht. In Abbildung 8.3 ist der Ablauf der Lade- und Entladeschritte des Experiments zusammengefasst dargestellt. Es wird deutlich, dass die Umsetzung teilweise im CC- und teilweise im CV-Modus erfolgte. Die Ladungszustände SoC 1, SoC 2 und SoC 3, bei denen die Kompositelektrode impedanzspektroskopisch untersucht wurde, sind mit senkrechten Linien markiert. Anhand des Verlaufs der umgesetzten Ladungsmenge ist erkennbar, dass während des ersten Ladeschritts (vom Beginn des Experiments bis zum Erreichen von SoC 1) ein verhältnismäßig großer Anteil irreversibler Kapazität umgesetzt wurde, der im darauffolgenden Entladeschritt (zwischen SoC 1 und SoC 2) nicht wiedergewonnen werden konnte. Insgesamt wurden in diesem ersten Ladeschritt 46,35 mAh umgesetzt. Im darauffolgenden Entladeschritt konnte dem System weniger als die Hälfte dieser Ladungsmenge, 19,90 mAh, entnommen werden. Die verbleibenden 26,45 mAh bzw. 57,07 % werden im Allgemeinen als irreversible Kapazität bezeichnet und dem Ablauf irreversibler elektrochemischer Nebenreaktionen, wie der SEI-Bildung, zugeordnet. Während des anschließenden letzten Ladeschritts wurden, wie in der Abbildung zu erkennen, 8,74 mAh fast vollständig im CV-Modus umgesetzt.



**Abbildung 8.3.:** Lade- und Entladeprozess der untersuchten Lithium-Ionen-Kathode. Die Unterbrechungen, während derer die beschriebenen LEIS-Untersuchungen durchgeführt wurden, sind durch die vertikalen Markierungen gekennzeichnet.

Aus den Verläufen von Stromstärke, Zellpotential und umgesetzter Ladungsmenge während des Experiments (s. Abb. 8.3) wird deutlich, dass der beschriebene Aufbau grundsätzlich zum Laden und Entladen der untersuchten Elektrode geeignet ist. Eine weitgehend vollständige Reversibilität der ablaufenden Reaktionen, die für eine funktionierende Lithium-Ionen-Zelle benötigt würde, wird allerdings nicht erreicht. In dem komplexen experimentellen Aufbau könnten zusätzlich zur bekannten SEI-Bildung auf der Anodenoberfläche Nebenreaktionen in verstärktem Maße oder an weiteren Komponenten auf-



treten. Möglicherweise tritt die Zersetzung des Elektrolyten durch den direkten Kontakt mit der Gloveboxatmosphäre stärker auf, oder das Elektrodenmaterial bzw. die Lithiumelektrode mit größerer Oberfläche als zuvor sind in den gegebenen Bedingungen nicht vollständig stabil. Bei der Weiterentwicklung der Technik und des Aufbaus sollten die Aufklärung solcher Nebenreaktionen mithilfe zusätzlicher analytischer Methoden sowie ihre Unterdrückung angestrebt werden. Zur Beurteilung der eingebrachten Defekte und ihres Einflusses auf LEIS-Messungen werden die erreichten Ladungszustände dennoch genutzt.

## 8.2. LEIS-Messungen und -Spektren

Die LEIS-Messungen an der vorliegenden Lithium-Ionen-Kathode mit zwei unterschiedlich gearteten Defekten wurden mit drei verschiedenen Parametersets durchgeführt, die in der folgenden Tabelle 8.1 zusammengefasst sind. In Abbildung 8.1b wird der räumliche Bezug dieser Messungen zueinander deutlich.

Alle Impedanzmessungen erfolgten mit einer Anregungsamplitude von 50 mV, drei Wiederholungen je Messung und zehn Punkten pro Dekade. Der erste Teil des Experiments bestand aus der Messung LEIS 1, bei der die große untersuchte Elektrodenfläche bei allen

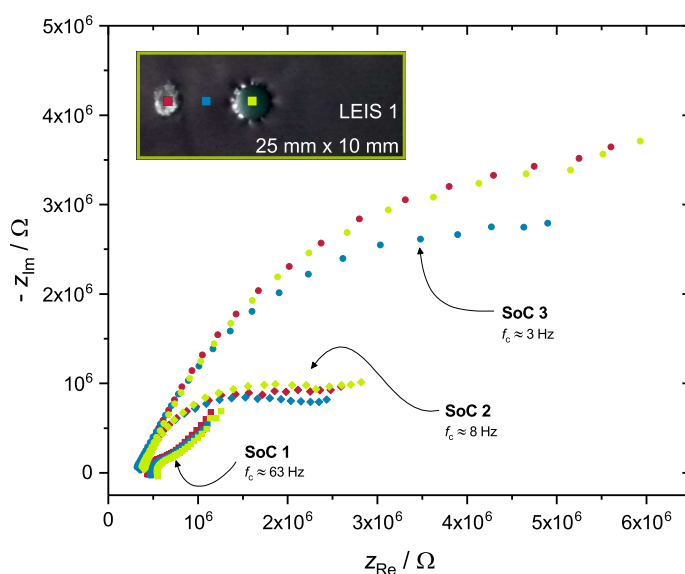
**Tabelle 8.1.:** Zusammenfassung der Parameter für die LEIS-Messungen an einer Lithium-Ionen-Kathode mit zwei unterschiedlichen Defekten.

	LEIS 1	LEIS 2a	LEIS 2b
untersuchte Fläche	25 mm × 10 mm	5 mm × 5 mm	5 mm × 5 mm
Abstand zwischen den Messpunkten	500 µm	100 µm	1000 µm
Anzahl aufgenommener Spektren	1071	2601	36
gemessener Frequenzbereich	1 kHz bis 1 Hz	1 kHz bis 1 Hz	1 kHz bis 10 mHz
Aufgenommene Spektren (pro Frequenzdekade)	10 ppd	10 ppd	10 ppd
Integrationszyklen	3	3	3
untersuchte Ladungszustände	SoC 1, SoC 2, SoC 3	SoC 2	SoC 2

drei eingestellten Ladungszuständen betrachtet wurde – hier sollten die beiden unterschiedlichen Defekte und ihr Einfluss auf die lokalen Widerstände untersucht werden (vgl. Kapitel 8.3). Im zweiten Teil wurden die Messungen LEIS 2a und 2b betrachtet, die bei SoC 2 über einem kleineren Bereich der Elektrode mit der ausgestanzten Stelle erfolgten (vgl. Kapitel 8.4). Hierbei wurde der gewählte Bereich einerseits mit verringerten Abständen zwischen den Messpunkten (LEIS 2a) und andererseits mit verringerter Messpunktdichte, dafür allerdings über einen deutlich größeren Frequenzbereich hin zu kleineren Frequenzen (LEIS 2b), untersucht. Auf diese Weise soll der Informationsgewinn, der mit der Betrachtung niederfrequenter Signale einhergeht, überprüft werden.

### 8.2.1. Spektren

Eine Auswahl der erhaltenen Impedanzspektren über den unterschiedlichen Oberflächen (blanke Folie, Aktivmaterialbeschichtung und isolierender Plexiglasprobenhalter) bei den drei untersuchten Ladungszuständen ist in der folgenden Abbildung 8.4 dargestellt. Hier fällt zunächst auf, dass der Einfluss der verschiedenen Ladungszustände auf die Spektrenform sowie auf die Größenordnung der ermittelbaren Widerstände deutlich größer ist als der der unterschiedlich gearteten Oberflächen: Jeweils die drei Spektren, die zu einem Ladungszustand gehören, weisen die meisten Ähnlichkeiten auf. Besonders der Widerstand des elektrochemischen Prozesses (definiert über die Weite des beobachteten Halbbogens) wächst mit dem Verlauf des Experiments drastisch an. Darüber hinaus verändert sich die charakteristische Frequenz dieses Prozesses von 63 Hz für den ersten La-



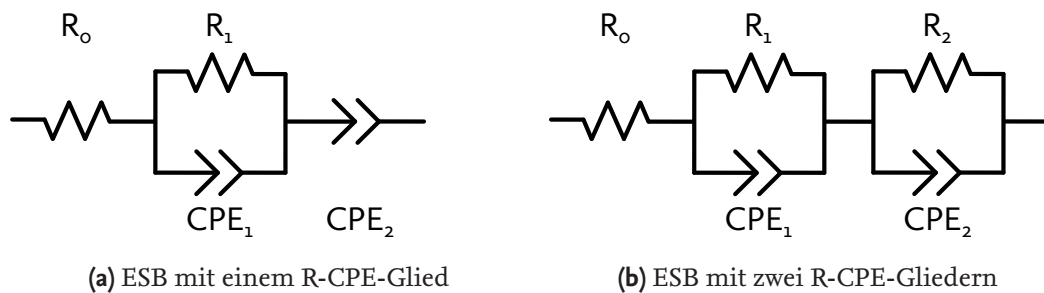
**Abbildung 8.4.:** Ausgewählte Impedanzspektren über unterschiedlichen Oberflächen bei verschiedenen Ladungszuständen.

dungszustand SoC 1 über 8 Hz für SoC 2 zu 3 Hz für SoC 3. Diese Beobachtungen könnten ein Hinweis für die Annahme sein, dass im durchgeführten Experiment über den ersten Ladungsschritt hinaus Nebenreaktionen ablaufen, die zu einer Zunahme des Ladungsdurchtrittswiderstands führen. Der ermittelte ohmsche Widerstand weist jeweils über der ausgestanzten Fehlstelle, an der der isolierende Plexiglasprobenhalter freiliegt, den höchsten Wert auf, und nimmt mit dem Verlauf des Experiments ab. Ein höherer ohmscher Widerstand über einer isolierenden Oberfläche entspricht den Erwartungen. Trotz der unterschiedlichen Weiten der Halbbögen und der Verschiebung der charakteristischen Frequenzen ist in allen betrachteten Spektren ein erkennbarer Halbbogen sowie mindestens andeutungsweise ein anschließender Anstieg des Spektrums zu finden. Bereits vor einem numerischen Fit ist außerdem zu erkennen, dass die Widerstände, die aus den Spektren abgeleitet werden können, über der Elektroden- sowie der metallischen Oberfläche geringere Werte aufweisen als über dem Isolator.

Zur Untersuchung der Informationen, die aus den niederfrequenten Impedanzen abzuleiten sind, wurden in der Messung LEIS 2b Spektren über einen weiteren Frequenzbereich gemessen. Auch aus dieser Reihe werden im entsprechenden Abschnitt dieses Kapitels auf Seite 124 einige exemplarische Datensätze visualisiert.

### 8.2.2. Auswertung

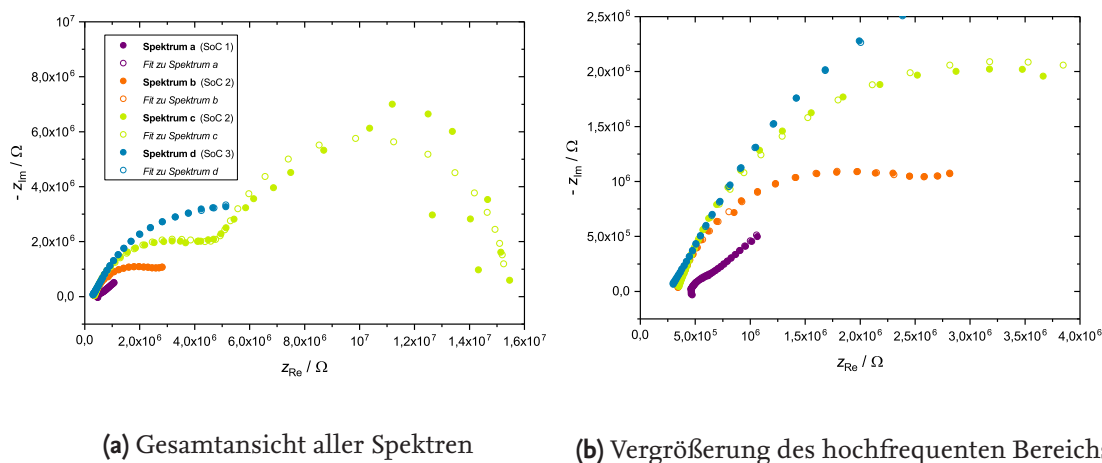
Die Auswertung der in diesem Experiment gemessenen Impedanzspektren erfolgte durch zwei unterschiedliche Ersatzschaltbilder. Diejenigen Spektren, in denen ein einzelner Halbbogen mit einem anschließenden Anstieg der Impedanz vorliegen, wurden mit dem in Teil a der Abbildung 8.5 dargestellten Ersatzschaltbild gefittet. Da im Bereich geringer Frequenzen lediglich dieser Anstieg und kein niederfrequenter Halbbogen abgebildet wird, wurde er mithilfe eines einzelnen *Constant Phase Elements* gefittet. Auf diese Weise war der Verlauf der Spektren hinreichend gut nachzubilden. Zur näheren Betrachtung



**Abbildung 8.5.:** Ersatzschaltbilder, die zum Fit der in diesem Experiment erhaltenen Spektren genutzt wurden: das erste wurde für Spektren mit einem deutlich erkennbaren Halbbogen genutzt, das zweite für Spektren mit zwei Halbbögen.

und Interpretation der Daten wurden insbesondere die erhaltenen Größen für die Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  sowie die CPE-Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  betrachtet. Die Spektren aus Messung LEIS 2b, bei denen durch den aufgeweiteten Messbereich ein zweiter Halbbogen beobachtbar war, wurden mit dem in Abbildung 8.5b dargestellten Ersatzschaltbild gefittet. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, können die elektrochemischen Prozesse an Grenzschichten, die im Impedanzspektrum durch einen Halbbogen repräsentiert werden, durch ein RC- bzw. R-CPE-Glied quantifiziert werden. So wurden für den Fit zweier Halbbögen zwei dieser elektrischen Elemente in Reihe geschaltet.

**Exemplarische Fitergebnisse** Zur Visualisierung dieser Vorgehensweise sind in Abbildung 8.6 vier Impedanzspektren aus unterschiedlichen Phasen des Experiments mit ihren Fitergebnissen dargestellt. Der hochfrequente Halbbogen ist in allen untersuchten Fits gut angenähert, sodass die Fitergebnisse teilweise nicht als eigene Punkte in der Graphik erkennbar sind. Der niederfrequente Halbbogen, der lediglich in Spektrum c auftaucht, ist stärker verrauscht und stimmt deswegen nicht optimal mit den Datenpunkten des Fitespektrums überein. Dennoch ergibt sich für das gefittete Spektrum ein Verlauf, der den zweiten Halbbogen passend annähert.

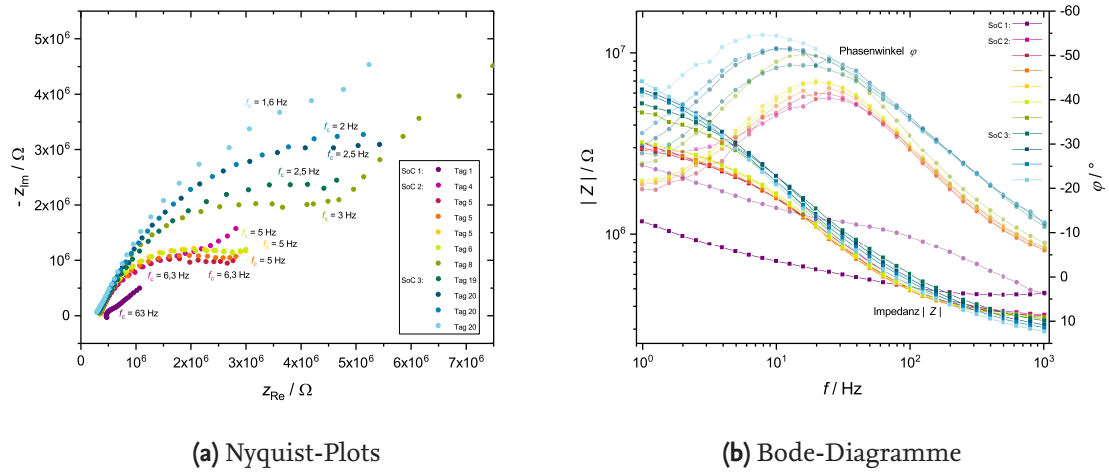


**Abbildung 8.6.:** Vier exemplarische Spektren aus unterschiedlichen Phasen des Experiments mit ihren Fitergebnissen. Die Spektren a, b und d wurden mit dem ESB aus Abbildung 8.5a gefittet, das Spektrum c mit dem ESB aus Abbildung 8.5b.

### 8.2.3. Veränderung der gemessenen Spektren über den Verlauf des Experiments

Beim Vergleich der Spektren in Abbildung 8.4 fällt auf, dass die Größe der Halbbögen (Weite und charakteristische Frequenz) sich insbesondere innerhalb eines Ladungszustands ähneln und wenig von der untersuchten Oberfläche abzuhängen scheinen. Auf-

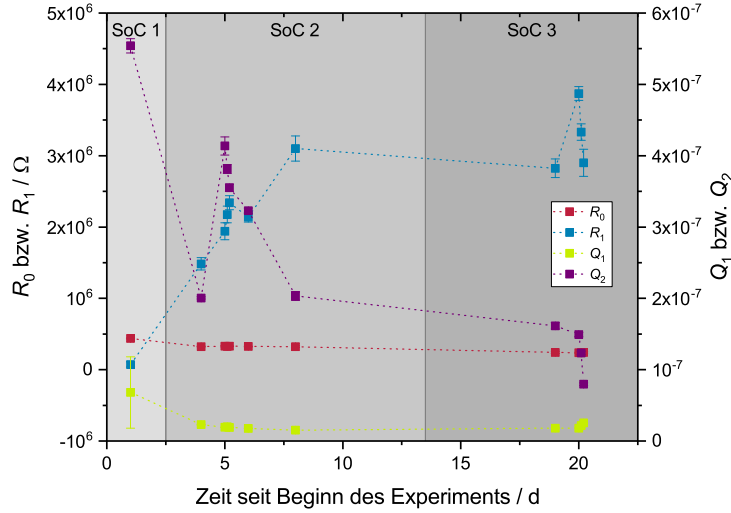
grund dieser unerwarteten Beobachtung wurde ein Punkt über der mit Aktivmaterial beschichteten Elektrodenoberfläche ausgewählt (oberster linker Messpunkt des Bereichs der Messungen LEIS 2a und 2b, vgl. Abb. 8.1b) und ein Vergleich aller im Laufe des Experiments an diesem Punkt aufgenommen Impedanzspektren angestellt. Da die verschiedenen Messungen unterschiedlich lange dauerten ist der genaue Zeitpunkt der Aufnahme eines einzelnen Spektrums nicht nachvollziehbar, sodass als Zeitpunkt lediglich der Tag nach Beginn des Experiments angegeben wird. Die Spektren sind in Abbildung 8.7 sowohl in der Nyquist- als auch in der Bode-Darstellung aufgetragen, um die Veränderungen über die Messdauer vollständig zu erfassen.



**Abbildung 8.7:** Nyquist-Plots und Bode-Diagramme der Impedanzspektren über einem Punkt der vermessenen Lithium-Ionen-Kathode zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments.

In den beiden Abbildungsteilen a und b wird deutlich, dass sich die Spektren im Verlauf des Experiments kontinuierlich verändern. Diese Veränderung scheint mehr von der Dauer des Experiments und weniger von den unterschiedlichen eingestellten Ladungszuständen abzuhängen. Insgesamt wird eine deutliche Zunahme des beobachteten Widerstands (der Weite des Halbbogens im Nyquist-Plot) sowie eine Verschiebung der charakteristischen Frequenzen des zugrundeliegenden elektrochemischen Prozesses deutlich. Besonders in Abbildungsteil b ist diese kontinuierliche Verschiebung erkennbar: Hier wird die charakteristische Frequenz durch das lokale Maximum des Phasenwinkels  $\varphi$ , der durch die helleren Kurven mit den runden Datenpunkten angegeben ist, wiedergegeben.

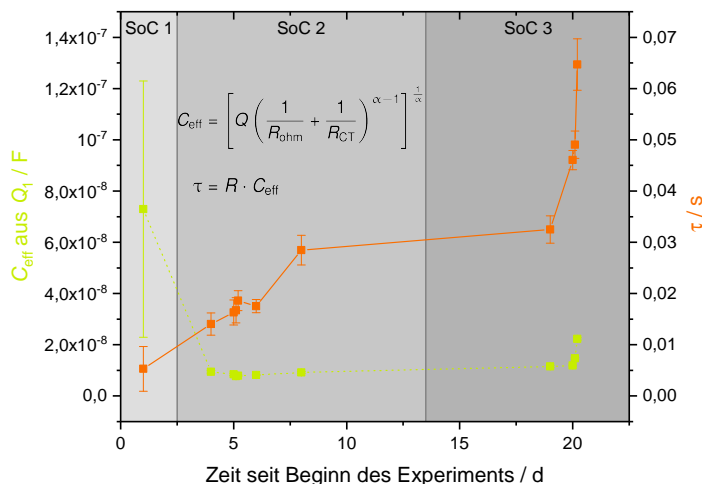
Zur Beurteilung dieser Veränderungen wurden die ausgewählten Spektren gefittet. Der Fit erfolgte für alle Spektren über den selben Frequenzbereich mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 8.5a; die Ergebnisse für die Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass insbesondere der Widerstand  $R_1$ , dem



**Abbildung 8.8.:** Gefittete Widerstände und CPE-Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  der Spektren aus Abbildung 8.7.

die Weite des Halbbogens im Impedanzspektrum zugrunde liegt, über den Verlauf des Experiments ansteigt. Der Widerstand  $R_0$ , der dem ohmschen Widerstand des Systems zugeordnet wird, verändert sich dagegen lediglich geringfügig. Auf der Seite der *Constant Phase Element*-Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  ist die deutlichere Veränderung bei  $Q_2$ , durch den das Verhalten des Spektrums bei geringen Frequenzen beschrieben wird, zu beobachten. Die beiden Parameter, an denen wesentliche Veränderungen über die Messzeit beobachtet werden können ( $R_1$  und  $Q_2$ ), beschreiben das gemessene Verhalten bei mittleren bis geringen Frequenzen – in dem Bereich, in dem elektrochemische Reaktionen und Diffusionsprozesse untersucht werden. Hier scheinen die ladungszustandsabhängigen durch die zeitlichen Veränderungen überlagert zu werden.

Der wachsende Widerstand  $R_1$  ist aufgrund der Größenordnung der charakteristischen Frequenz des zugrundeliegenden Signals wahrscheinlich dem Ladungsdurchtritt aus der Elektrolytlösung in die Elektrode zuzuordnen. Ein häufig gefundener Grund für einen solchen Anstieg des Ladungstransferwiderstands in Lithium-Ionen-Zellen ist das Wachstum einer Schicht aus Abbauprodukten elektrochemischer Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche [136]. Die Veränderung der charakteristischen Frequenz, die in Abbildung 8.7 deutlich erkennbar ist, kann beispielsweise durch die Ermittlung der zugrundeliegenden Zeitkonstanten des Phasendurchtrittsprozesses  $\tau$  aus den gefitteten Parametern analysiert werden. Hierfür wird zunächst mithilfe von Gleichung 3.10 die effektive Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht  $C_{\text{eff}}$  ermittelt. Aus Gleichung 3.8 ergibt sich anschließend  $\tau$ , das sich antipropotional zur charakteristischen Frequenz  $f_c$  verhält. Die ermittelten Werte für  $C_{\text{eff}}$  und  $\tau$  sind in der Abbildung 8.9 gemeinsam dargestellt.



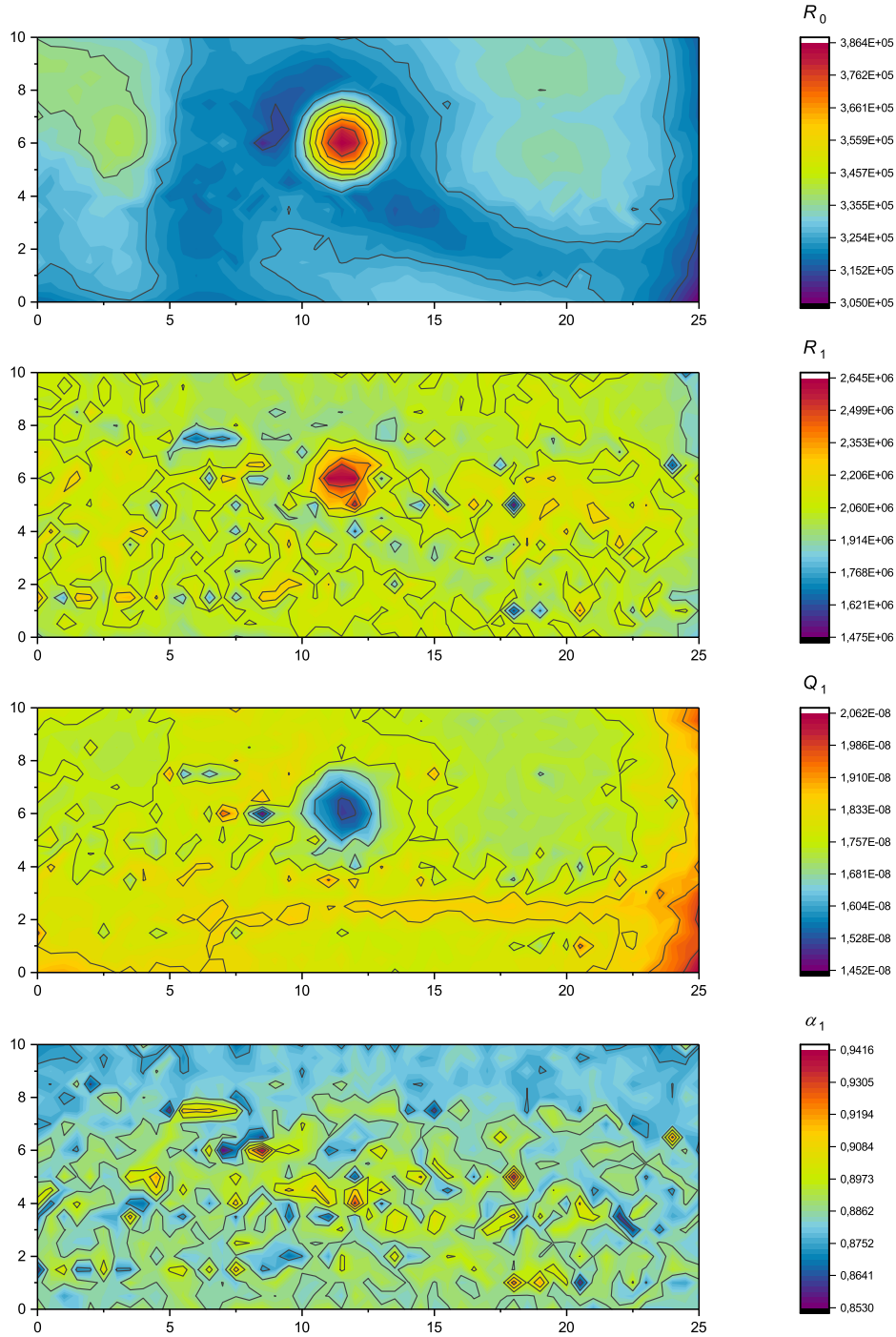
**Abbildung 8.9.:** Berechnete Werte für die effektive Kapazität  $C_{\text{eff}}$  und die Zeitkonstante  $\tau$  aus den Spektren aus Abbildung 8.7.

Im Gegensatz zum Verlauf des ungleichmäßig steigenden Widerstands  $R_1$  ergibt die Zeitkonstante  $\tau$  einen weitestgehend stetigen Anstieg. Dieser Zusammenhang gibt eindeutig an, dass die betrachtete Reaktion mit fortschreitender Dauer des Experiments langsamer abläuft. Insbesondere während des Ladungszustands SoC 3, im deinterkalierten geladenen Zustand der Elektrode, steigt  $\tau$  noch einmal erheblich an. Da die Elektrode hier das höchste Potential aufweist, ist der verstärkte Ablauf von potentialabhängigen Nebenreaktionen, wie beispielsweise Elektrolytzersetzungsprozessen, zu erwarten. Gemeinsam mit den Beobachtungen zur irreversiblen Kapazität während des ersten Lade-/Entladezyklus stützt der Verlauf des Parameters  $\tau$  die Hypothese zum kontinuierlichen Ablauf von Nebenreaktionen in diesem Experiment. Deshalb wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels von vergleichenden Betrachtungen der Elektrode mit unterschiedlichen Ladungszuständen abgesehen. Das geplante Vorhaben, den Einfluss der unterschiedlichen charakteristischen Stellen auf die LEIS-Messung zu untersuchen, sollte mithilfe der aufgenommenen Daten dennoch möglich sein. Die weitere Identifikation der angenommenen Nebenreaktionen kann auf Basis der hier gemessenen Daten nicht erfolgen.

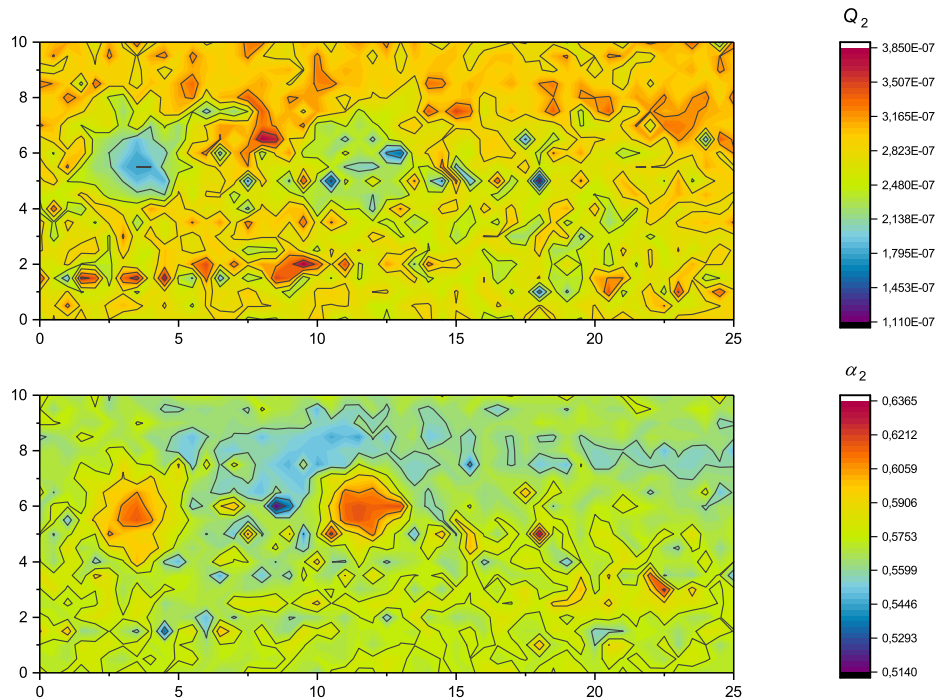
### 8.3. Ermittelte Parameter über den Defekten

Da die unterschiedlichen Ladungszustände hier nicht zum Vergleich der Elektroden-eigenschaften untereinander genutzt werden können, erfolgt die Diskussion der ermittelten Parameter lediglich für den Ladungszustand SoC 2, bei dem die Elektrode am detailliertesten untersucht wurde. Hierfür wurden zunächst die Ergebnisse der Messung









**Abbildung 8.10.:** Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $Q_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $Q_2$  und  $\alpha_2$  einer der Messungen aus LEIS 1.

LEIS 1, des größten mittels LEIS untersuchten Bereichs, durch eine Farbskala über der untersuchten Fläche visualisiert. Diese Messung umfasst beide Defektstellen, sodass eine Übersicht zum Verlauf der unterschiedlichen ermittelten Parameter möglich wird. Zum Fit der Spektren wurde das Ersatzschaltbild aus Abbildung 8.5a verwendet, mit dessen Hilfe sechs unterschiedliche Parameter erhalten wurden:  $R_0$  für den ohmschen Widerstand,  $R_1$ ,  $Q_1$  und  $\alpha_1$  für das R-CPE-Glied, sowie  $Q_2$  und  $\alpha_2$  für das anschließende alleinstehende CPE. In Abbildung 8.10 sind die Verläufe dieser Parameter dargestellt.

### 8.3.1. Ausgestanzter Bereich

Die ausgestanzte Fehlstelle, an der der isolierende Plexiglas-Probenhalter vermessen wird, hat den deutlichsten Einfluss auf die ermittelten Größen. Sie kann in den Auftragungen fast aller betrachteter Parameter wiedergefunden werden. Die lokale Modifikation der Oberfläche, die hier vorgenommen wurde, hat demzufolge einen deutlichen Einfluss auf die untersuchten elektrochemischen Eigenschaften. Für die Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  werden erkennbar höhere Werte beobachtet, wie es über einer isolierenden Oberfläche im Vergleich zur umgebenden elektrisch leitenden Elektrode zu erwarten ist.

Neben den Widerständen ist die isolierende Stelle deutlich in den Auftragungen der Parameter  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $\alpha_2$  auszumachen; in der Auftragung des Parameters  $\alpha_1$  ist sie etwas

unklarer zu erkennen. Es entspricht den Erwartungen, dass dieser Defekt in allen Parametern zu finden ist, da die elektrochemischen Eigenschaften hier, ohne die leitende Ableiterfolie und elektrochemisch aktive Elektrodenbeschichtung, am stärksten von denen der restlichen Elektrode abweichen. Die CPE-Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  weisen über dem Isolator geringere Werte auf als über der umliegenden Elektrodenfläche,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  dagegen höhere Werte. In der allgemeinen Betrachtung des Modells eines *Constant Phase Elements* lässt sich aus  $Q$  die Kapazität des zugrunde liegenden Kondensators bzw. der elektrochemischen Doppelschicht ermitteln. An einer Fehlstelle wie der hier betrachteten kann sich aufgrund der fehlenden elektrochemisch aktiven Oberfläche keine solche Doppelschicht ausbilden. Dass dennoch EIS-Spektren mit einem fitbaren Halbbogen erhalten werden, ist vermutlich auf den Einfluss der gebildeten elektrochemischen Doppelschicht in direkter Nähe und die Tatsache, dass der Spannungsabfall in der Elektrolytlösung gemessen wird, zurückzuführen. Der Parameter  $\alpha$  beschreibt die Abweichung des CPEs einem idealen Kondensator – sowohl für  $CPE_1$  als auch für  $CPE_2$  ist diese Abweichung im Bereich des Defekts geringer als über der Elektrodenfläche.

Bei Betrachtung der Abbildung 8.10 wird deutlich, dass die ausgestanzte Fehlstelle am deutlichsten in der Repräsentation des ohmschen Widerstandes  $R_0$  zu erkennen ist. Neben der Position lässt sich auch die Form des kreisförmigen Lochs in der Elektrodenfolie deutlich aus der Darstellung ableiten. Aus diesem Grund wurde die Fläche um diesen Defekt für die tiefergehenden Untersuchungen der Messungen LEIS 2a und 2b ausgewählt (vgl. Abb. 8.1b). Die Ergebnisse hierzu werden in dem Kapitel 8.4 vorgestellt.

### 8.3.2. Bereich mit fehlender Beschichtung

Im Gegensatz zu der ausgestanzten Fehlstelle ist der zweite modifizierte Bereich, an dem die Aktivmaterialbeschichtung mechanisch von der Ableiterfolie entfernt wurde, lediglich in den Parametern  $Q_2$  und  $\alpha_2$  des zweiten CPEs deutlich zu erkennen. Es ist zu vermuten, dass die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung der Elektrode nicht wesentlich von der der freiliegenden Ableiterfolie abweicht – deswegen ist dieser Defekt in der Darstellung der Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  nicht eindeutig wiederzufinden. Das zweite CPE aus dem Ersatzschaltbild, aus dem die Parameter  $Q_2$  und  $\alpha_2$  stammen, beschreibt das Verhalten bei niedrigen Frequenzen, das wahrscheinlich auf Diffusionsprozesse, beispielsweise in der Elektrode, zurückzuführen ist. An der blanken Folie können solche Prozesse nicht ablaufen, sodass ein verändertes Verhalten von  $Q_2$  und  $\alpha_2$  beobachtet wird.

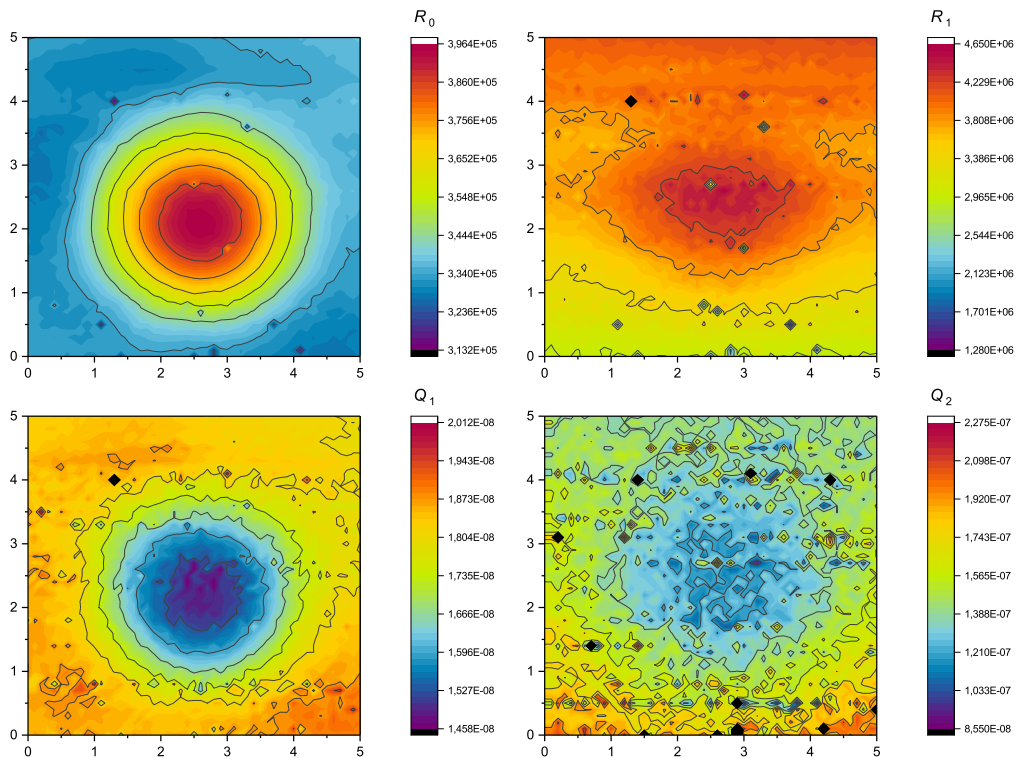
Für die Orientierung sowie die Zuordnung lokaler Phänomene auf der Elektrodenoberfläche ist der ausgestanzte Defekt deutlich besser geeignet als die Stelle mit der blanken Folie. Informationen, die aus den Spektren über der Folie im Vergleich zu denen über der Aktivmaterialbeschichtung gewonnen werden, könnten sich jedoch als hilfreich für die Zuordnung der Signale des Impedanzspektrums erweisen.

## 8.4. Detaillierte Untersuchung des ausgestanzten Bereichs

An der Position, an der ein kreisrundes Loch mit einem Durchmesser von 3 mm in die Elektrodenfolie gestanzt wurde, erfolgten weiterführende LEIS-Messungen. Der hierbei betrachtete Bereich wurde mithilfe der Ergebnisse aus den bisherigen Messungen ausgewählt – die Untersuchungen erfolgten über einer  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  großen Fläche, die das ausgestanzte Loch komplett einschließt (vgl. Abb. 8.1b).

### 8.4.1. Untersuchung mit einer höheren räumlichen Auflösung

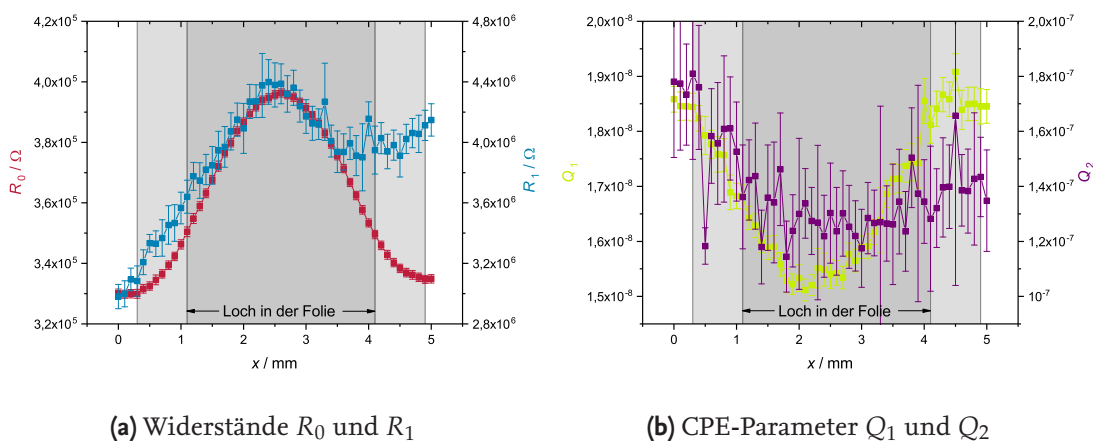
Zunächst wurde die identifizierte Fläche mit deutlich geringeren Abständen zwischen den einzelnen Impedanzspektren untersucht (Messung LEIS 2a). Wie in der Zusammenfassung der verschiedenen Messparametern in Tabelle 8.1 aufgeführt, wurden die Spektren hier über den selben Frequenzbereich wie im Experiment LEIS 1 gemessen, sodass der Unterschied zu den bisherigen Daten lediglich in der Messpunktdichte liegt. Diese wurde erhöht, um den Übergangsbereich zwischen den unterschiedlichen Oberflächen de-



**Abbildung 8.11.:** Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  der Messung aus LEIS 2a.

taillierter zu betrachten. In der Abbildung 8.11 sind die durch das Ersatzschaltbildfitting erhaltenen Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  dargestellt. Die relativen Verläufe der einzelnen Parameter entsprechen denen, die bereits in der Messung LEIS 1 beobachtet wurden.

Wie zuvor an der größeren Elektrodenfläche wird auch hier die deutlichste Abgrenzung zwischen den beiden unterschiedlichen vermessenen Oberflächen beim ohmschen Widerstand  $R_0$  beobachtet. Darüber hinaus ist das untersuchte Loch in der Elektrode bei allen dargestellten Parametern, also sowohl in der Darstellung der Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  als auch der CPE-Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$ , erkennbar. Für eine nähere Betrachtung des Übergangsbereichs zwischen Elektrodenfolie und Probenhalter wurden die gefitteten Ergebnisse zusätzlich in einer zweidimensionalen Auftragung visualisiert. Hierfür wurden die Werte der Parameter bei der y-Koordinate 2 mm aus dem Datensatz extrahiert und gegen die x-Koordinate aufgetragen. So ergibt sich ein Schnitt durch die lokalen Maxima (der Widerstände) bzw. Minima (der CPE-Parameter), die mit den aus dem Fit erhaltenen Fehlern aufgetragen werden.



**Abbildung 8.12.:** Zweidimensionale Darstellung der Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  sowie der CPE-Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  mit ihren Fehlern aus der Fittingprozedur gegen die x-Koordinate.

Diese veränderte Darstellungsform in Abbildung 8.12 gibt den quantitativen Verlauf der ermittelten Parameter deutlicher wieder. So ist der ohmsche Widerstand  $R_0$  durchgängig mit deutlich kleineren Fehlern behaftet als die anderen Parameter und verläuft in einer Kurve ohne signifikantes Rauschen oder Sprünge in den Werten. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass alle betrachteten Parameter bereits außerhalb der eigentlichen Fehlstelle von dieser beeinflusst werden. Nachdem die Messspitze das Loch in der Elektrode passiert hat, erreichen die Parameter zwar weitestgehend wieder ihre Ausgangswerte, jedoch sind Übergangsbereiche von etwa 0,8 mm auf beiden Seiten der Ausstanzung zu finden, in denen die Widerstände bereits erkennbar zu- bzw. die Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  abnehmen. Diese wurden in der Abbildung hellgrau hinterlegt. Wie in Abschnitt 4.3.3 auf Sei-

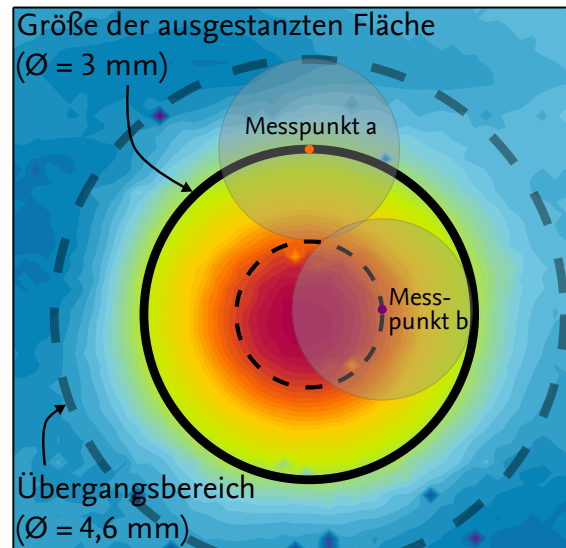
te 64 f. erläutert, überlagern sich die unterschiedlichen Eigenschaften der untersuchten inhomogenen Oberfläche in einem solchen Übergangsbereich. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Überlagerungen einen signifikanten Einfluss auf das Auflösungsvermögen der LEIS-Messungen haben. Die Anwesenheit sowie die Form des untersuchten Defektes sind durch die Messung klar identifizierbar – die Größe ist jedoch lediglich aufgrund der zuvor bekannten Informationen angegeben. Mikroskopische Fehlstellen oder Beschädigungen der Elektrode können mit dem vorliegenden LEIS-Aufbau demzufolge nicht ohne Weiteres detektiert werden. Da das räumliche Auflösungsvermögen der Technik insbesondere durch die verwendete Messspitze bestimmt wird, wäre die Konstruktion und Verwendung einer neuen, kleiner dimensionierten Spitze ein möglicher Ansatz für die Weiterentwicklung der LEIS mit dem VersaScan-System.

#### **Abschätzung: Übergangsbereich zwischen Elektrode und Isolator**

Auch in der Darstellung des ohmschen Widerstands  $R_0$  und seiner räumlichen Verteilung kann der definierte Übergangsbereich, in dem der Oberflächendefekt die Messung über der Elektrode beeinflusst, betrachtet werden. Hierfür sind die ausgestanzte Fläche und der Übergangsbereich in Abbildung 8.13 skizziert. Der schwarze Kreis gibt den Bereich an, in dem die Elektrode ausgestanzt ist und der Isolator freiliegt, während der graue gestrichelte Kreis den Übergangsbereich von 0,8 mm um den Defekt darstellt. Auf diese Weise wird die Einordnung der Größenverhältnisse der untersuchten Flächen zueinander ermöglicht. Dabei wird deutlich, dass die Fläche des Übergangsbereichs ( $9,55 \text{ mm}^2$ ) in diesem Experiment größer ist als die der eigentlichen Fehlstelle ( $7,07 \text{ mm}^2$ ) – und demzufolge einen wesentlichen Einfluss auf die Beurteilung der räumlichen Verhältnisse auf der Elektrode insgesamt hat. Auf diese Weise wird eine wesentliche Schwäche der LEIS-Technik in ihrer bisher vorliegenden Form deutlich: durch die Überlagerung der sich in die Lösung ausbreitenden lokalen Äquipotentiallinien einer inhomogenen Elektrodenoberfläche wird auch an „scharfen Kanten“, wie der Grenze zwischen einer leitfähigen Elektrode und einem Isolator, ein gradueller Übergang in den betrachteten Parametern erhalten. So können lokal begrenzte Phänomene nur schlecht oder gar nicht detektiert werden.

Neben der Betrachtung der Flächen von Isolator und Übergangsbereich kann mithilfe der Abbildung der für jeden Messpunkt relevante Elektrodenbereich approximiert werden. Zur Veranschaulichung werden zwei Messpunkte an unterschiedlichen Stellen theoretisch betrachtet: Messpunkt a, der durch einen orangefarbenen Punkt dargestellt ist, befindet sich auf der Grenze zwischen intakter Elektrodenoberfläche und dem Isolator. Wenn der Einfluss des freiliegenden Probenhalters auf das gemessene Impedanzspektrum 0,8 mm weit reicht, ist davon auszugehen dass der grau hinterlegte kreisförmige Bereich zur Messung an diesem Punkt a beiträgt. Dieser beinhaltet einen größeren Anteil der Elektrodenoberfläche als des Isolators, sodass die Messung zum Großteil von der lei-



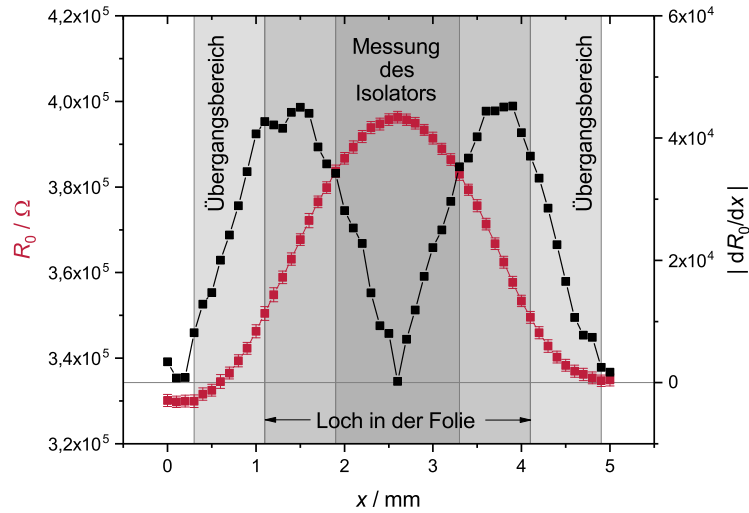


**Abbildung 8.13.:** Gefittete Ergebnisse des Widerstands  $R_0$  in Relation zu dem ausgestanzten Bereich: die Fehlstelle ist durch den hinzugefügten schwarzen Kreis skizziert, der identifizierte Übergangsbereich durch den grauen gestrichelten Kreis.

tenden Elektrodenoberfläche bestimmt wird. Diese Annahme lässt sich durch die Zahlenwerte aus Abbildung 8.12a stützen – hier werden für  $R_0$  auf der Grenze Werte beobachtet, die dem Widerstand über der Elektrode näher sind als dem über dem Isolator.

Auf Basis dieser Überlegungen wurde außerdem der Messpunkt b, der durch einen violetten Punkt dargestellt ist, betrachtet. Wenn der Einfluss auf das Messergebnis von  $R_0$  an diesem Punkt durch den skizzierten kreisförmigen Bereich mit einem Radius von 0,8 mm definiert ist, sollte es hier (sowie in dem Bereich, der weiter innen im ausgestanzten Bereich liegt) lediglich von den Oberflächeneigenschaften des Isolators abhängen. Der durch die dünne schwarze gestrichelte Linie dargestellte Kreis markiert den Teil des Messbereichs, in dem nach den vorangegangenen Überlegungen lediglich die Eigenschaften des freiliegenden Isolators zur Messung beitragen. Zwar sind die mithilfe der Farbskala erkennbaren Werte für den Widerstand  $R_0$  in diesem Bereich nicht konstant, sie verändern sich jedoch deutlich weniger als in dem zuvor diskutierten Übergangsbereich.

Zur Quantifizierung der Veränderung des Widerstands wurde die Darstellung von  $R_0$  aus Abbildung 8.12a um den Betrag der Ableitung und die Markierung der drei zuvor diskutierten Bereiche ergänzt. Auf diese Weise wird deutlich, dass der ohmsche Widerstand sich im äußersten Bereich der Ausstanzung, wo die Messungen zu ähnlich großen Anteilen von Elektrodenoberfläche und Isolator bestimmt werden, am meisten verändert. Im inneren, dunkelgrau markierten Bereich der Fehlstelle weist  $R_0$  im Vergleich deutlich geringere örtliche Veränderungen auf. Die unterschiedlichen Einflüsse von Elektrode und Isolator scheinen hier eine geringere Bedeutung zu haben, es ist davon auszugehen dass die gemessenen Werte zum Großteil auf den Isolator zurückzuführen sind.

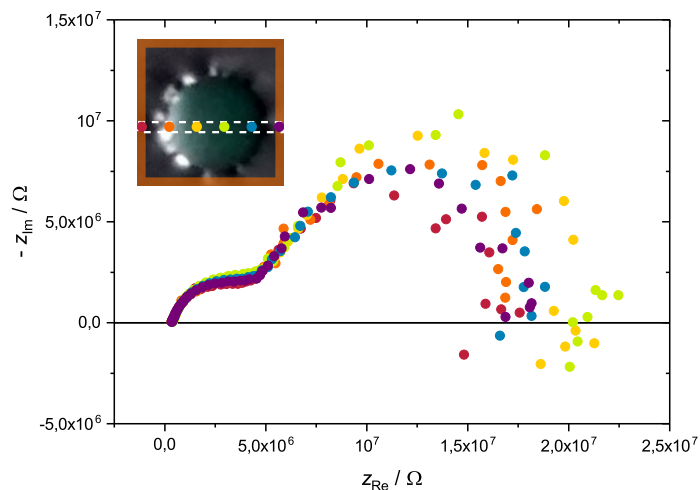


**Abbildung 8.14.:** Zweidimensionale Darstellung des Widerstands  $R_0$  sowie des Betrags der Ableitung nach dem Ort: Die drei unterschiedlichen grau hinterlegten Bereiche geben den identifizierten Übergangsbereich (hellgrau), den Bereich der Ausstanzung aus der Elektrode (mittel- und dunkelgrau) sowie den Bereich, in dem die leitende Oberfläche nach den vorangegangenen Überlegungen keinen Einfluss auf die Messungen hat (dunkelgrau), an.

Der kreisförmige Bereich mit einem Radius von 0,8 mm aus Abbildung 8.13 definiert den Bereich, der die LEIS-Messung an einem bestimmten Punkt beeinflusst. Daraus folgt eine Messfläche von etwa  $2 \text{ mm}^2$ , die jeder in diesem Experiment aufgenommenen LEIS-Messung zugrunde liegt. Dieser Wert stimmt in seiner Größenordnung mit dem von Jorcin et al. [110] ermittelten Wert von  $1 \text{ mm}^2$  überein, der mit einem sehr ähnlichen LEIS-Aufbau durch die Betrachtung der Verhältnisse von globalen und lokalen Kapazitäten ermittelt wurde. Eine weiterführende Studie dieser Größen und Zusammenhänge mit unterschiedlichen Messspitzengrößen und -abständen sowie die Optimierung der räumlichen Auflösung für spezielle Fragestellungen wären potentiell interessante Ansätze für die Weiterentwicklung des vorliegenden Messaufbaus.

### 8.4.2. Untersuchung über einen erweiterten Frequenzbereich

Der ausgestanzte Bereich wurde neben der höheren Messpunktdichte (Messreihe LEIS 2a) auch mit Impedanzspektren über einen größeren Frequenzbereich (Messreihe LEIS 2b) untersucht. Hierfür wurden Spektren aufgenommen, die im niederfrequenten Bereich einen deutlich erkennbaren zweiten Halbbogen aufweisen. In Abbildung 8.15 sind sechs dieser Spektren bei der y-Koordinate 2 mm aufgetragen. Die Daten wurden mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 8.5b gefittet und die so erhaltenen Widerstände  $R_0$ ,  $R_1$  und  $R_2$  sowie die CPE-Parameter  $Q_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $Q_2$  und  $\alpha_2$  in Abbildung 8.16 dargestellt.



**Abbildung 8.15.:** Sechs lokal über einen größeren Frequenzbereich aufgenommene Impedanzspektren bei der y-Koordinate 2 mm. Die Positionen der einzelnen Spektren sind aus der Skizze ersichtlich.

In den sechs gezeigten Spektren wird deutlich, dass auch der Widerstand  $R_2$ , der durch den zweiten, niederfrequenten Halbbogen beschrieben wird, eine deutliche Abhängigkeit von der betrachteten Oberfläche aufweist. Das rote sowie das violette Spektrum, die über der Elektrodenoberfläche aufgenommen wurden, ergeben die geringsten Widerstände; das gelbe und das grüne, relativ mittig über dem Isolator, dagegen die größten. Bei vergrößerter Betrachtung des Schnittpunkts mit der x-Achse und des ersten Halbbogens ist zusätzlich der in vorangegangenen Messungen beobachtete Zusammenhang der Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  mit der Messposition wiederzufinden.

In der Auftragung der Parameter aus dem Ersatzschaltbildfitting über der vermessenen Fläche ist dieser Verlauf ebenfalls ersichtlich: Alle beobachteten Widerstände weisen über dem Isolator deutlich höhere Beträge auf als über der leitenden Elektrodenoberfläche. Für die Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  der CPEs dagegen werden, wie bereits in vorangegangenen Messungen, über dem Isolator geringere Werte beobachtet. Aufgrund der größeren Abstände zwischen den einzelnen Impedanzspektren ergeben die Auftragungen der ermittelten Parameter deutlich weniger detaillierte Abbildungen als die bisher vorgestellten Ergebnisse aus den Messungen LEIS 1 und 2a. Der Bereich des zweiten Halbbogens, der nur durch diese Messung über einen größeren Frequenzbereich zugänglich wird, wird durch die Parameter  $R_2$  und  $Q_2$  quantifiziert. Die charakteristische Frequenz des Signals suggeriert einen langsamen zugrundeliegenden Prozess, wie die ionische Diffusion in einem Festkörper. Da an dieser untersuchten Position kein Material vorliegt, in dem ein solcher Prozess ablaufen kann, ergibt sich ein erhöhter Widerstand  $R_2$  und ein geringerer CPE-Parameter  $Q_2$ . Zur weiteren Untersuchung der physikalisch-chemischen Entsprechung



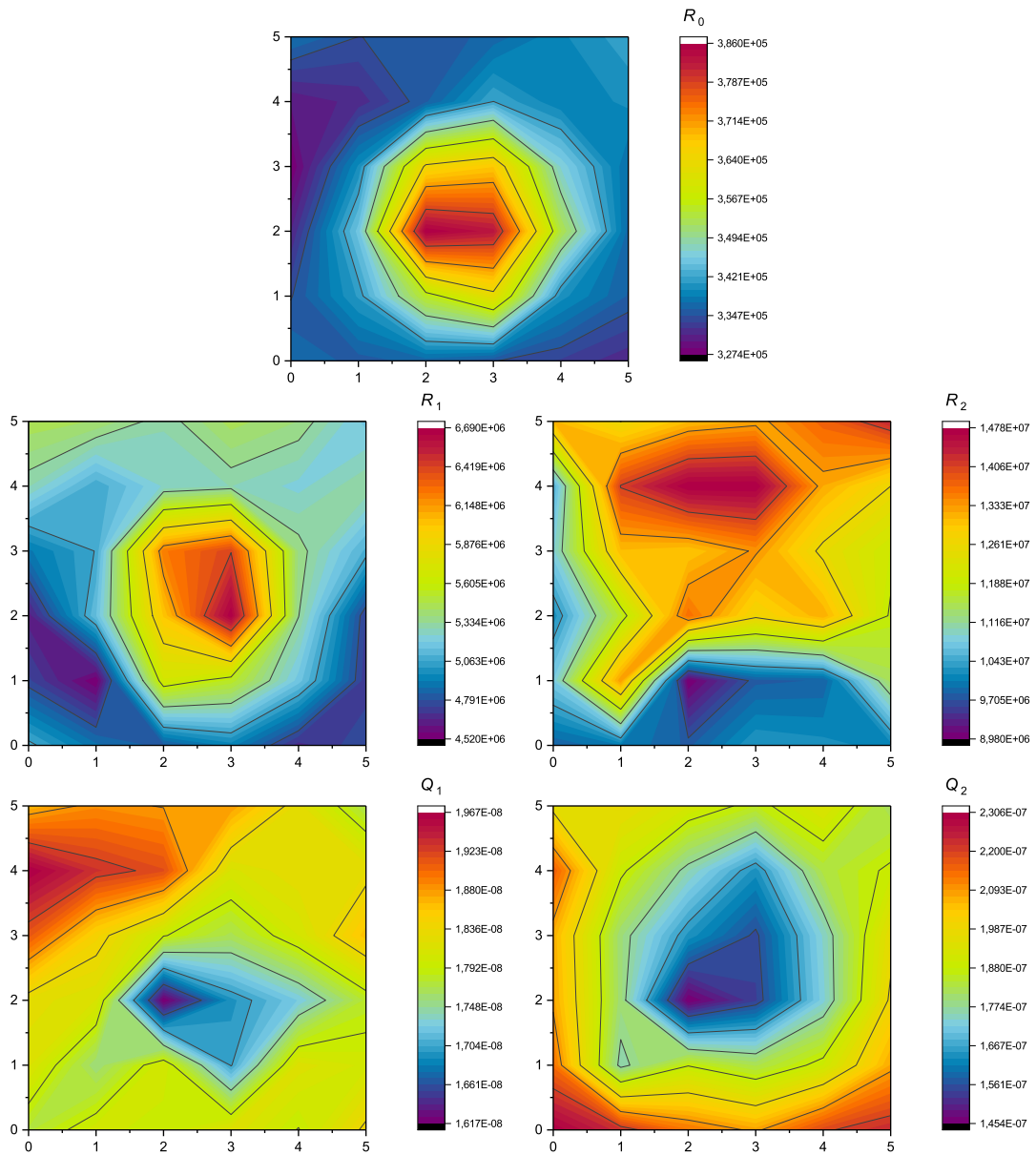


Abbildung 8.16.: Räumliche Verteilung der ermittelten Parameter  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  der Messung aus LEIS 2b.

des zweiten R-CPE-Glieds und der LEIS-Technik im Allgemeinen wäre eine Betrachtung des Bereichs mit der abgekratzten Aktivmaterialschicht von der Aluminiumfolie von Interesse. Hier ergab sich im Experiment LEIS 1 ein von der umgebenden Elektrode abweichendes Verhalten, das sich insbesondere im niederfrequenten Teil der Messung zeigte (vgl. Abschnitt 8.3.2).

## 8.5. Zusammenfassung zur Untersuchung von Defekten

Das in diesem Kapitel beschriebene Experiment leistet einerseits Beiträge zum Verständnis sowie Ansätze zur Weiterentwicklung des verwendeten LEIS-Aufbaus. Es wurde eine in der BLB gefertigte Lithium-Ionen-Elektrode mit dem kommerziell verwendeten Aktivmaterial Lithiumnickelmangancobaltoxid genutzt, deren Oberfläche an zwei Stellen auf unterschiedliche Weise mechanisch beschädigt worden waren. Anhand verschiedener LEIS-Messungen wurde der Einfluss dieser Defekte auf das elektrochemische Verhalten untersucht.

Das reversible Laden und Entladen der Elektrode war in diesem Experiment nicht vollständig möglich. Sowohl die Verläufe von Strom und Spannung während der Lade- und Entladeprozesse (vgl. Abb. 8.3) als auch die Entwicklung der gemessenen Impedanzspektren (vgl. Abb. 8.7) und ihrer durch Ersatzschaltbildfitting erhaltenen Parameter (vgl. Abb. 8.8) deuten auf den Ablauf irreversibler Nebenreaktionen während des Experiments hin, deren Einfluss auf die LEIS-Ergebnisse die unterschiedlichen Zustände auf Basis der eingestellten Ladungszustände überlagern. Daher ist davon auszugehen, dass das verwendete System elektrochemisch nicht vollständig stabil ist, sodass darauf verzichtet wurde, die LEIS-Ergebnisse der verschiedenen Ladungszustände miteinander zu vergleichen. Zur weiteren Beurteilung des weiterentwickelten Messaufbaus (die Nutzung einer planaren Lithium-Gegenelektrode für die Lade- und Entladeschritte) konnte das vorgestellte Experiment demnach ebenfalls nicht genutzt werden.

Um die vorliegenden Daten dennoch weiter zu untersuchen, wurden die erhaltenen Spektren abhängig von ihrer Form mit zwei unterschiedlichen Ersatzschaltbildern (vgl. Abb. 8.5) gefittet. Die so erhaltenen Parameter wurden mithilfe von Farbskalen über der vermessenen Fläche visualisiert (vgl. Abb. 8.10) und weiter analysiert. Dabei fiel auf, dass die ausgestanzte Stelle, an der die Messung durch den isolierenden Probenhalter beeinflusst wurde, in allen betrachteten Fitparametern erkennbar ist. Insbesondere durch die erhöhten Widerstände  $R_0$  und  $R_1$  ist die Form und Position der Fehlstelle gut zu reproduzieren. Die zweite modifizierte Stelle, an der die blanke Ableiterfolie unter der Elektrodenbeschichtung zum Vorschein kam, hatte lediglich einen eindeutigen Einfluss auf den Parameter  $Q_2$  des zweiten *Constant Phase Elements* – folglich auf die Messpunkte im Bereich geringer Fre-

quenzen. In den Darstellungen der ermittelten Widerstände sowie des CPE-Parameters  $Q_1$  war dieser Defekt dagegen nicht eindeutig zu erkennen, sodass von einer ähnlich dimensionierten elektrischen Leitfähigkeit an der Elektrodenbeschichtung sowie der Ableiterfolie ausgegangen werden kann. Der Einfluss auf den Bereich mittlerer Frequenzen kann anhand der aufgenommenen Daten nicht vollständig beurteilt werden.

Durch die detailliertere Untersuchung der ausgestanzten Fehlstelle mit einer höheren Messpunktdichte konnte darüber hinaus die Größe der Fläche, die zu jedem einzelnen aufgenommen Impedanzspektrum beiträgt, aus den Daten des Widerstands  $R_0$  überschlagen werden. Zusammenfassend ergaben die Ergebnisse aller durchgeführten Experimente, dass eine Fehlstelle in Form einer Ausstanzung (bzw. einer Grenze zwischen Elektrode und Isolator) grundsätzlich zur Orientierung auf der Elektrodenoberfläche einer LEIS-Messung beitragen kann. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, dass die deutlichste Unterscheidung zwischen leitender und isolierender Oberfläche im ohmschen Widerstand  $R_0$ , der bei hohen Frequenzen mit geringen Messzeiten ermittelt werden kann, zu finden ist.

## 9 Fazit

Durch die Untersuchung von Systemen mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie können Informationen über ablaufende Reaktionen und die zugrundeliegenden Kinetiken gewonnen werden. Aufgrund der vielseitigen Möglichkeiten, die die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Halb- und Vollzellen mit EIS bieten, wird die Technik in unterschiedlichen Kontexten verwendet und weiterentwickelt. In diesem Rahmen entstand die dieser Arbeit zugrundeliegende Idee: der Versuch, orts aufgelöste Informationen über Lithium-Ionen-Elektroden durch die Verwendung der lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie zu ermitteln.

Mithilfe eines kommerziell erhältlichen LEIS-Aufbaus wurde die grundsätzliche Eignung der Technik zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden betrachtet. Aufgrund der Sensitivität des Elektroden- und Elektrolytsystems gegen Feuchtigkeit waren zunächst diverse Vorarbeiten notwendig, um den Messaufbau in eine Inertgasatmosphäre zu überführen. Die anschließend mithilfe des modifizierten Aufbaus durchgeführten Messungen an blanken Metallfolien und Lithium-Ionen-Kompositelektroden zeigten, dass die vielseitigen Variationsmöglichkeiten sowohl beim Aufbau als auch bei der Durchführung der Experimente zu einem äußerst komplexen Untersuchungssystem führen. Hinsichtlich der geplanten Verwendung der Technik für lokale Unterschiede der Eigenschaften von Elektrodenoberflächen ist das vollständige Verständnis aller Einfluss- und Störfaktoren auf die Messungen im vorliegenden elektrochemischen System notwendig. Einige ausgewählte Aspekte hierzu wurden in dieser Arbeit untersucht – für weiterführende und vergleichende Experimente werden im Verlauf dieses Kapitels Ansätze zur methodischen Weiterentwicklung der Technik skizziert.

Insgesamt liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der LEIS auf ihre grundsätzliche Eignung zur Charakterisierung von Lithium-Ionen-Elektroden in einem organischen Elektrolytsystem. Neben den benötigten Modifikationen am Aufbau sowie einigen Voruntersuchungen zur experimentellen Durchführung wurden zwei exemplarische Fragestellungen an realen Lithium-Ionen-Elektroden behandelt.

## 9.1. Zusammenfassung

Die Überführung des experimentellen Aufbaus in die Inertgasatmosphäre einer Glovebox sowie die damit einhergehenden Anpassungen stellen wesentliche Aspekte der durchgeführten Arbeiten dar. In Kapitel 5 sind die zugrundeliegenden Überlegungen sowie die daraus folgenden Umsetzungen zum experimentellen Aufbau beschrieben.

Zur Validierung dieses angepassten Aufbaus hinsichtlich der Messzelligeometrie wurden Experimente an blanken Metallfolien durchgeführt, deren elektrochemisches Verhalten dem einer blockierenden Elektrode entspricht. Durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Ergebnisse mit modellierten Daten für vergleichbare Systeme wurde die Verwendbarkeit der konstruierten Messzelle für die zugrundeliegenden Fragestellungen bestätigt. Die Ausführungen hierzu sind in dem Kapitel 6.2 zu finden.

Die eigentlichen Untersuchungen an Lithium-Ionen-Elektroden erfolgten anhand zweier unterschiedlicher Fragestellungen und sind in den Kapiteln 7 und 8 zusammengefasst. Im ersten vorgestellten Experiment (Kapitel 7) konnte gezeigt werden, dass der Ladeprozess einer Kompositelektrode mithilfe der LEIS beobachtbar ist. Hierfür wurden der ohmsche Widerstand sowie der Ladungsdurchtrittswiderstand der Insertionsreaktion bei drei unterschiedlichen Ladungszuständen über der untersuchten Fläche aufgetragen. Auf diese Weise wurde der Einfluss des experimentellen Aufbaus auf die räumliche Verteilung der ablaufenden Redoxreaktion während des Ladeprozesses deutlich. In dem weiteren im Rahmen dieser Arbeit zusammengefassten Experiment (Kapitel 8) wurde versucht, diesen Einfluss mithilfe einer Weiterentwicklung des Aufbaus zu unterbinden und gezielt herbeigeführte Defekte auf einer Elektrodenoberfläche für die räumliche Orientierung und weitere Charakterisierung zu nutzen. Insbesondere hinsichtlich der potentiellen Kopplung unterschiedlicher Techniken wird eine Möglichkeit benötigt, unterschiedliche Messergebnisse an einer Stelle gemeinsam zu betrachten. Mithilfe einer ausgestanzten Fehlstelle, an der die Messspitze den nicht-leitenden Probenhalter vermisst, wäre dies möglich. Darüber hinaus konnten die erhaltenen Ergebnisse genutzt werden, um weitere Informationen zur Messspitzengeometrie abzuleiten.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit der Grundstein zur Nutzung der LEIS in einem organischen Elektrolytsystem gelegt. Der Aufbau, die experimentellen Vorgehensweisen sowie die untersuchten Fragestellungen werden sich vermutlich im weiteren Verlauf der Nutzung der Technik an Lithium-Ionen-Elektroden weiterentwickeln. Nichtsdestotrotz konnten viele der Fragen, die sich vor und bei dem ersten Kontakt mit dem VersaSCAN-System stellten, beantwortet und die grundsätzliche Eignung für die Untersuchung von Kompositelektroden gezeigt werden.

## 9.2. Ansätze für weiterführende Arbeiten

Zur weiterführenden Nutzung des vorliegenden LEIS-Aufbaus sind unterschiedliche Herangehensweisen denkbar. Zunächst wäre die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus in einigen Aspekten sinnvoll, um die Durchführung von Experimenten einfacher und reproduzierbarer zu gestalten. Hier wären einerseits detailliertere Studien zu Material, Form und Position der Gegen- und Referenzelektroden und andererseits die Konstruktion einer neuen Messzelle, die die in der Literatur [100] gezeigte Geometrie besser nachbildet, zu nennen.

Darüber hinaus wären Experimente, die dem weiteren Verständnis der Technik dienen, möglich: so hat die Temperatur, bei der ein Impedanzspektrum aufgenommen wird, einen wesentlichen Einfluss auf erhaltene Ergebnisse. Die Messung von Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen kann die Zuordnung beobachteter Signale vereinfachen und zusätzliche Informationen über die ablaufenden Reaktionen zugänglich machen [134] – die Integration einer Temperaturkontrolle für die verwendete LEIS-Messzelle ist demnach langfristig anzustreben.

**Experimente** Zu den weiteren experimentellen Fragestellungen, die mithilfe der LEIS untersucht werden könnten, gehört beispielsweise der Versuch, die Bildung der SEI auf einer Lithium-Ionen-Anode zu beobachten. Hierfür müsste die verwendete Elektrolytlösung angepasst werden und ein Teil des Propylencarbonats durch das SEI-bildende Ethylen-carbonat ersetzt werden (vgl. S. 72). Außerdem könnten die Beobachtungen dieser Arbeit als Ausgangspunkt genutzt werden, um die Diffusion von Lithiumionen innerhalb der Kompositelektrode zu untersuchen (vgl. S. 101). Darüber hinaus wäre die Nutzung der erzielten Ergebnisse an Lithium-Ionen-Elektroden als Ausgangspunkt für die Verwendung der Technik an Elektroden für zukünftige Batteriesysteme wie Lithium-Schwefel oder Lithium-Luft möglich.

**Komplementäre Techniken** Seit Kurzem bietet die Firma Ametek eine zusätzliche Technik für das VersaSCAN-System: unter der Bezeichnung AC-SECM wird ein lokaler Wechselstrom zur Anregung genutzt, der nur zwischen Messspitze und lokaler Probenoberfläche fließt. Im Gegensatz zur klassischen SECM wird hierbei kein elektrochemisch aktiver Mediator für den Ladungstransport benötigt, sodass die Technik deutlich vielseitiger einsetzbar ist. Ob sich diese Methode für die Untersuchung von Batterieelektroden eignet, könnte durch Messungen mit dem vorhandenen Messsystem evaluiert werden. Zur weiteren Untersuchung auftretender Phänomene sind darüber hinaus langfristig Kopplungen der lokalen elektrochemischen Techniken mit optischen und spektroskopischen Methoden denkbar.

# A Anhang

## A.1. Details zur Datenprozessierung und Auswertung der durchgeführten LEIS-Messungen

Die meisten in dieser Arbeit betrachteten LEIS-Messungen wurden im Mehrfrequenzmodus aufgenommen, was im Prinzip einem klassischen Impedanzspektrum mit wählbarer Ober- und Untergrenze an jedem Messpunkt entspricht. Die so erhobenen Daten lassen sich in der VersaSCAN-Software entweder als Schar von Impedanzspektren (die wiederum in verschiedenen Darstellungsformen wie Bode- oder Nyquist-Plot anzeigbar sind) oder als 3D-Oberfläche, in der jeweils der zu den x- und y-Koordinaten gehörende Betrag der Impedanz  $|Z|$  bei der höchsten gemessenen Frequenz aufgetragen ist, darstellen. Um diese aufgenommenen Spektren näher zu betrachten, zum Beispiel durch einen Fit mit einem Ersatzschaltbild, müssen sie als einzelne Dateien vorliegen. Die einzige Möglichkeit des Exports dieser Daten aus der VersaSCAN-Software ist der Export aller in einem Experiment aufgenommenen Spektren hintereinander in einer Textdatei (vgl. Datei Spektren\_08\_01.csv auf S. 132).

Zur näheren Betrachtung der aufgenommenen Spektren sollen diese mithilfe der Software ZView per Ersatzschaltbild-Fitting analysiert werden. Da in ZView nur Impedanzspektren eines speziellen Formats (vgl. Datei Spektren\_08\_01.csv\_02.txt auf S. 134) geöffnet werden können, muss die aus der VersaSCAN-Software exportierte Datei einerseits in eine Einzeldatei pro Impedanzspektrum aufgeteilt und andererseits in das passende ZView-Format überführt werden. Dies erfolgt mithilfe eines selbstgeschriebenen Perl-Skripts, das diese Umwandlungen automatisiert durchführt und die neu erstellten Textdateien nummeriert in einem Ordner ablegt. Der Quelltext dieses Skripts ZViewFile\_1\_2.pl findet sich im Anhang A.3 auf Seite 139.

Die Betrachtung der Spektren in ZView erfolgt dann wie bei klassisch aufgenommenen Impedanzspektren durch Ersatzschaltbild-Fitting. Die theoretischen Hintergründe sowie die Vorgehensweise hierzu finden sich in Kapitel 3.3.2 ab Seite 48. Der Erfolg des Ersatzschaltbild-Fittings mit ZView hängt unmittelbar mit der Qualität der gewählten Startwerte zusammen. Wenn diese unsinnig gewählt werden, wird durch die numerische Annäherung kein physikalisch sinnvoller Satz an gefitteten Parametern errechnet. Bei einer kleinen bis mittelgroßen Anzahl von Spektren einer Messreihe ist es möglich, diese



einzelnen zu fitten und dabei die Startwerte für jedes Spektrum im Vorfeld zu ermitteln. Diese Vorgehensweise ist vor allem bei größeren Anzahlen von Spektren mit einem immensen Arbeitsaufwand verbunden, sodass wenn möglich die Option des „Batch Fittings“ verwendet wurde. Hierbei können entweder die jeweils erhaltenen Werte des vorangegangenen Spektrums als Startwerte für das darauffolgende verwendet oder die Startwerte einmal global für den ganzen Datensatz festgelegt werden, und die eigentlichen Fits erfolgen automatisiert durch die Software. Die erste Option bietet sich vor allem bei Messreihen mit einer kontinuierlichen Veränderung, wie der Aufnahme von Impedanzspektren an einem System zu verschiedenen Zeitpunkten, an, da ein solches System sich zumeist graduell verändert. Bei den hier vorliegenden Spektren, die räumlich über die Elektrode verteilt bei einem konstanten Zustand aufgenommen wurden, ist die zweite Option sinnvoller.

Da die Visualisierung der erhobenen Daten und gefitteten Parameter in einer Matrix, deren Größe über die Messpunktdichte definiert ist, erfolgen soll, müssen die einzelnen Parameter und die zugehörigen Fehler anschließend wieder in ein passendes Format überführt werden. Bei Verwendung der Option „Batch Fitting“ sind alle berechneten Werte in Spalten untereinander aufgeführt. Diese Form lässt sich ohne Probleme mit der Option „Split Columns“ in der Visualisierungssoftware Origin umwandeln. Beim manuellen Fit einzelner Spektren ist dies nicht ohne Weiteres möglich: jedes Spektrum liefert eine Datei mit den Ergebnissen des Fits (vgl. Datei `FitResult_08_01_02.lst` auf S. 136), aus der dann wiederum mithilfe eines Perl-Skripts (vgl. Skript `FitToMatrix_1_3.pl` auf S. 140) die benötigten Daten herausgezogen und in neuen Dateien abgelegt werden können.

Der gesamte Verlauf der Verarbeitung der anfallenden Daten ist im Folgenden mit den genannten Beispieldateien dargestellt. Die Visualisierung der gefitteten Parameter erfolgt dann mit der Software OriginPro aus dem Matrix-Format der darzustellenden Daten.

## A.2. Teilautomatisierte Verarbeitung der LEIS-Datensätze

Alle während einer LEIS-Messung aufgenommenen Spektren werden hintereinander in einer Datei ausgegeben. Zur Veranschaulichung werden an dieser Stelle lediglich das erste und ein Teil des zweiten Spektrums dargestellt; die gesamte Datei besteht aus 36 Spektren (6 Messreihen mit je 6 Messpunkten). Bei höheren Messpunktdichten wird eine vierstellige Anzahl von Spektren erreicht.

### Spektren\_08\_01.csv

1	Experiment: 08_LEIS_area_klein_langeSpektren
2	Start date: Donnerstag, 16. Juni 2016



3	Start time: 09:29:37 +02:00			
4	Time (s)	Frequency (Hz)	Z' (Ohm)	Z'' (Ohm)
5	1000	345264,6	-47372,66	
6	794,3282	349756,8	-57345,85	
7	630,9573	355760	-70440,7	
8	501,1872	361782	-83499,03	
9	398,1072	369033,7	-99306,81	
10	316,2278	377945,4	-118637,4	
11	251,1886	386951,9	-139049,8	
12	199,5262	398450,1	-165703,4	
13	158,4893	412325,1	-197722,2	
14	125,8925	426831	-232749,1	
15	100 444948	-277719		
16	79,43282	467363,7	-330872,3	
17	63,09573	492172,4	-390308,1	
18	50,11872	527071,7	-465180	
19	39,81072	569374,1	-560941	
20	31,62278	621391,8	-664193,4	
21	25,11886	693706,6	-790372	
22	19,95262	796897,2	-947568,3	
23	15,84893	913760,3	-1102904	
24	12,58925	1084742	-1284096	
25	10 1292047	-1458577		
26	7,943282	1554015	-1625977	
27	6,309574	1844582	-1769744	
28	5,011872	2179421	-1881452	
29	3,981072	2520475	-1967662	
30	3,162278	2871664	-2001943	
31	2,511886	3176961	-2022089	
32	1,995262	3475859	-2021151	
33	1,584893	3664351	-1959628	
34	1,258925	4106864	-2010350	
35	1 4222694	-2018516		
36	0,7943282	4490022	-2066983	
37	0,6309574	4686371	-2092584	
38	0,5011872	4953548	-2284266	
39	0,3981072	5139399	-2506845	
40	0,3162278	5434149	-2817159	
41	0,2511886	5853831	-3237601	
42	0,1995262	6144086	-3565340	
43	0,1584893	6870145	-3965281	
44	0,1258925	7490587	-4516887	
45	0,1 8698773	-5326886		
46	0,07943282	1,03658e+07	-6129855	

```

47 0,06309573 1,119227e+07 -7001603
48 0,05011872 1,249704e+07 -6647731
49 0,03981072 1,337431e+07 -6010972
50 0,03162277 1,465883e+07 -3532341
51 0,02511887 1,403004e+07 -2824365
52 0,01995262 1,432142e+07 -972764,4
53 0,01584893 1,545972e+07 -598962,8
54 0,01258925 1,514049e+07 -1617806
55 0,01 1,264739e+07 -2970455
56 n. def. n. def.
57 1000 343050,1 -47349,02
58 794,3282 347675,5 -58215,78
59 630,9573 353384,4 -70299,36
60 501,1872 359706,1 -83148,88
61 398,1072 367052,9 -98807,66
62 316,2278 375622,8 -118251,3
63 251,1886 384545,4 -138438,4
64 199,5262 396443,2 -164911,7
65 158,4893 410107,4 -196859
66 125,8925 424912,8 -231554,8
67 100 443494,9 -275955,2
68 79,43282 466105,1 -332334,1
69 63,09573 490992,8 -386702,7
70 50,11872 524308,1 -462389,1
71 39,81072 572472,1 -560333,4
72 31,62278 621115 -656843,8
73 25,11886 693802 -783070,5
74 19,95262 795329 -934262,8
75 15,84893 916523,7 -1086597
76 12,58925 1083380 -1256590
77 10 1294266 -1439703

```

Der Datensatz mit allen gemessenen Spektren wird mithilfe des Skripts ZViewFile\_1\_2.pl (siehe Seite 139) in 36 einzelne Textdateien aufgeteilt, die mit der ZView-Software kompatibel sind. Hier ist zur Anschauung das zweite Spektrum dargestellt:

### Spektren\_08\_01.csv\_02.txt

```

1 1000 343050.1 -47349.02
2 794.3282 347675.5 -58215.78
3 630.9573 353384.4 -70299.36
4 501.1872 359706.1 -83148.88

```

5	398.1072	367052.9	-98807.66
6	316.2278	375622.8	-118251.3
7	251.1886	384545.4	-138438.4
8	199.5262	396443.2	-164911.7
9	158.4893	410107.4	-196859
10	125.8925	424912.8	-231554.8
11	100	443494.9	-275955.2
12	79.43282	466105.1	-332334.1
13	63.09573	490992.8	-386702.7
14	50.11872	524308.1	-462389.1
15	39.81072	572472.1	-560333.4
16	31.62278	621115	-656843.8
17	25.11886	693802	-783070.5
18	19.95262	795329	-934262.8
19	15.84893	916523.7	-1086597
20	12.58925	1083380	-1256590
21	10	1294266	-1439703
22	7.943282	1542166	-1603039
23	6.309574	1838431	-1732926
24	5.011872	2153115	-1833850
25	3.981072	2454523	-1916231
26	3.162278	2825053	-1955201
27	2.511886	3132371	-1978349
28	1.995262	3426881	-1971394
29	1.584893	3705349	-2008560
30	1.258925	3980020	-1989944
31	1	4209879	-2018900
32	0.7943282	4390037	-2077299
33	0.6309574	4607994	-2166108
34	0.5011872	4839675	-2354571
35	0.3981072	5069122	-2514299
36	0.3162278	5405717	-2875711
37	0.2511886	5767468	-3259329
38	0.1995262	6107634	-3624174
39	0.1584893	6807169	-4146967
40	0.1258925	7421699	-4656066
41	0.1	8419713	-5378527
42	0.07943282	9030079	-6983795
43	0.06309573	1.125244e+07	-5300327
44	0.05011872	1.255918e+07	-6267318
45	0.03981072	1.254957e+07	-4583636
46	0.03162277	1.364035e+07	-3404159
47	0.02511887	1.539449e+07	-3186508
48	0.01995262	1.309976e+07	-1559257

```

49 0.01584893 1.396231e+07 -1846102
50 0.01258925 1.609878e+07 -1599559
51 0.01 1.527225e+07 -1098893

```

Anschließend können diese Spektren in ZView numerisch an ein Ersatzschaltbild gefittet werden. Bei einer großen Anzahl Spektren geschieht dies mithilfe der Option „Batch Fitting“, in deren Ausgabeformat jeder Parameter in einer Spalte einer Tabelle aufgeführt ist. Der Vorteil beim Einzelfit der Spektren besteht in der höheren Kontrolle und der Option, die Ergebnisse sofort beurteilen zu können. Deswegen wird bei einem verhältnismäßig kleinen Datensatz (z. B. 36 Spektren) diese Option genutzt. Die Fitdatei, die von Origin ausgegeben wird, ist beispielhaft für das zweite Spektrum (s. o.) dargestellt:

### FitResult\_08\_01\_02.lst

```

1  LEVM : COMPLEX NONLINEAR LEAST SQUARES IMMITTANCE DATA FITTING
   PROGRAM
2
3      VERSION 6.1 - 4/03/94
4
5
6
7
8  DATA ENTERED IN ZR FORMAT TO BE USED IN ZR FIT;      CIRCUIT MODEL :
   Z
9
10      ***** FIT OF COMPLEX DATA *****
11  - # OF DATA POINTS = 51      WEIGHT: IRCH = -3      # OF FREE
    PARAMETERS = 7
12  - PRINTS EVERY 9 ITERATIONS      MAX # ITERATIONS=100      MAIN WT
    USES: FUNC
13
14      MODULUS WEIGHTING: RESULTS RAISED TO THE POWER 1.00000D+00
15
16  INITIAL PARAMETER GUESSES AND FIXED (0) OR FREE (1 OR 2) STATUS
17  P( 1) = 3.372400D+05      1      P(17) = 0.000000D+00      0
18  P( 2) = 5.086000D+06      1      P(18) = 0.000000D+00      0
19  P( 3) = 1.775700D-08      1      P(19) = 0.000000D+00      0
20  P( 4) = 8.123600D-01      1      P(20) = 0.000000D+00      0
21  P( 5) = 9.830900D+06      1      P(21) = 0.000000D+00      0
22  P( 6) = 2.304300D-07      1      P(22) = 0.000000D+00      0
23  P( 7) = 1.075000D+00      1      P(23) = 0.000000D+00      0
24  P( 8) = 0.000000D+00      0      P(24) = 0.000000D+00      0

```

```

25      P( 9) =      0.000000D+00      0      P(25) =      0.000000D+00      0
26      P(10) =      0.000000D+00      0      P(26) =      0.000000D+00      0
27      P(11) =      0.000000D+00      0      P(27) =      0.000000D+00      0
28      P(12) =      0.000000D+00      0      P(28) =      0.000000D+00      0
29      P(13) =      0.000000D+00      0      P(29) =      0.000000D+00      0
30      P(14) =      0.000000D+00      0      P(30) =      0.000000D+00      0
31      P(15) =      0.000000D+00      0      P(31) =      0.000000D+00      0
32      P(16) =      0.000000D+00      0      P(32) =      1.000000D+00      0
33
34      THE FOLLOWING PARAMETERS ARE ALWAYS FIXED
35      P(33) =      0.000000D+00      P(37) =      0.000000D+00
36      P(34) =      0.000000D+00      P(38) =      0.000000D+00
37      P(35) =      0.000000D+00      P(39) =      0.000000D+00
38      P(36) =      0.000000D+00      P(40) =      0.000000D+00
39
40  -NO TRANSFORMATION MADE: DATA IN ZR FORMAT
41  - PARAMETER ESTIMATES
42      3.3537D+05      4.8945D+06      1.8040D-08      8.1089D-01      1.0064D+07
43      2.2247D-07
44      1.0441D+00
45  - L2 NORM      7.155117954D+05
46
47      ALGORITHM TERMINATES HAVING ESTIMATED THAT THE RELATIVE ERROR
48      IN THE SUM OF SQUARES IS AT MOST FTOL
49
50      FINAL L2 NORM OF THE RESIDUALS      0.7155118D+06
51      NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS      10
52      NUMBER OF JACOBIAN EVALUATIONS      9
53
54      WEIGHTED SUM OF SQUARES, S:      2.2770501747372D-01
55      SIGMAF SQUARED ESTIMATE, XS:      2.3968949207760D-03
56      SIGMAF ESTIMATE:      4.8958093516558D-02
57      FIT QUALITY FACTOR:      -1.369D+02
58      NO. DEGREES OF FREEDOM:      95
59
60      ORIGINAL PARAMETER NUMBERS
61      PARAMETER ESTIMATES
62      ESTIMATED ERROR
63      ESTIMATED ERROR (%)
64
65
66      1      3.3537D+05      4.1651D+03      1.2419D+00
67      2      4.8945D+06      1.1517D+05      2.3531D+00

```

```

68      3  1.8040D-08  6.0764D-10  3.3682D+00
69      4  8.1089D-01  7.0355D-03  8.6763D-01
70      5  1.0064D+07  2.5494D+05  2.5333D+00
71      6  2.2247D-07  7.9193D-09  3.5598D+00
72      7  1.0441D+00  1.9151D-02  1.8343D+00
73      AVG ERROR (%)=    2.2512D+00      RMS ERROR (%)=    2.4387D+00
74
75      ESTIMATED PARAMETER CORRELATION MATRIX
76      0.1000D+01
77      -0.3608D+00  0.1000D+01
78      -0.5014D+00  0.6524D+00  0.1000D+01
79      0.6029D+00 -0.6625D+00 -0.9540D+00  0.1000D+01
80      0.2076D+00 -0.7119D+00 -0.3829D+00  0.4040D+00  0.1000D+01
81      -0.2647D+00  0.8475D+00  0.5137D+00 -0.5198D+00 -0.6513D+00
82      0.1000D+01
83      -0.1825D+00  0.7474D+00  0.3232D+00 -0.3578D+00 -0.7988D+00
84      0.6928D+00
85      0.1000D+01
86
87      AV WR      SD WR      SD WI      SD WC      AV FR      # IT
88      3.659D-03   5.256D-02   4.912D-02   4.896D-02   -3.659D-03   0
89
90      AV RR      SD RR      SD RI      SD RC      SSE      # OPIT
91      -1.998D-03  3.501D-02   1.178D-01   8.361D-02   3.308D-01   0
92
93      ***** END MAIN FIT *****

```

Aus dieser Fitdatei, die für jedes Spektrum erzeugt wird, müssen die gefitteten Parameter (zu finden in den Zeilen 66 bis 72 als Wert, absoluter Fehler und prozentualer Fehler) extrahiert und in neuen Dateien, in denen z. B. alle Werte für  $R_0$  zu finden sind, abgelegt werden. Dies geschieht mithilfe des Skripts `FitToMatrix_1_3.pl`, das auf Seite 140 dargestellt ist. Diese Zusammenfassung der Werte von  $R_0$  und dem zugehörigen Fehler sehen dann folgendermaßen aus:

### 07\_01\_matrix\_R0.txt

```

1  3.3724E+05  3.3537E+05  3.3646E+05  3.3484E+05  3.3334E+05  3.3136E+05
2  3.3456E+05  3.4105E+05  3.5500E+05  3.6264E+05  3.4014E+05  3.3583E+05
3  3.3108E+05  3.4508E+05  3.8583E+05  3.8290E+05  3.5320E+05  3.3667E+05
4  3.2755E+05  3.3982E+05  3.6481E+05  3.6756E+05  3.4673E+05  3.3710E+05
5  3.2999E+05  3.3155E+05  3.3576E+05  3.4208E+05  3.3856E+05  3.3991E+05
6  3.3734E+05  3.3471E+05  3.3495E+05  3.3646E+05  3.3935E+05  3.4165E+05

```

### 07\_01\_matrixError\_R0.txt

```

1 5.3256E+03 4.1651E+03 3.6374E+03 4.4280E+03 3.0799E+03 3.9494E+03
2 3.5698E+03 5.8419E+03 9.4696E+03 6.6761E+03 4.4836E+03 2.7283E+03
3 4.4114E+03 5.8687E+03 7.6763E+03 1.2698E+04 5.9910E+03 3.8567E+03
4 5.3837E+03 4.7565E+03 7.3100E+03 8.3273E+03 4.2945E+03 3.9938E+03
5 5.5530E+03 4.4735E+03 4.7059E+03 3.8133E+03 4.5801E+03 3.6786E+03
6 4.6059E+03 4.9943E+03 4.2032E+03 4.6052E+03 3.8030E+03 9.8454E+03

```

Diese Wertetabellen können ohne weitere Prozessierung in OriginPro geöffnet, als Matrix dargestellt und anschließend visualisiert werden.

## A.3. Perl-Skripte

### ZViewFile\_1\_2.pl

```

1 use warnings;
2 use strict;
3
4
5 #####
6 # anzupassen sind:                                     #
7 # – Dateinamen                                         #
8 # – Maximalfrequenz                                   #
9 #####
10
11
12 my $filename = '2014_11_06_LEIS-Zline_1mm';           # Dateinamen
13 reinKOPIEREN, nicht manuell tippen!
14 my $write = 0;
15 my $currentPass = 0;
16 my $lastPass = 0;
17
18 # Vorsicht: Ordner muessen zuvor manuell erzeugt werden, Dateien
19 kann Perl selbst erzeugen.
20 open(my $input, '<', './' . $filename) or die "Datei nicht gefunden
21 $!";
22 my $filenamenumber = $currentPass;
23 if ($currentPass < 10) {
24     $filenamenumber = '0' . $currentPass;
25 }
26 open(my $output, '>', './output/' . $filename . '_' . $filenamenumber .
27 .txt') or die $!;

```

```

24
25 while (my $row = <$input>) {
26     if($write == 1) {
27         my @array = split('\t',$row);
28         if($array[1] =~ /1000000/) {           # evtl muss die
jeweils hoechste Frequenz angepasst werden!
29             $currentPass = $lastPass + 1;
30         }
31         my $freq = $array[1];
32         my $zreal = $array[2];
33         my $zimg = $array[3];
34         print $currentPass."\n";
35         if($lastPass != $currentPass) {
36             close $output;
37             $filenamenummer = $currentPass;
38             if ($currentPass < 10) {
39                 $filenamenummer = '0'.$currentPass;
40             }
41             open($output, '>', './output/'.$filename.'_'.
$filenamenummer.'.txt') or die $!;
42         }
43         $freq =~ s/\,/. /g;
44         $zreal =~ s/\,/. /g;
45         $zimg =~ s/\,/. /g;
46         print $output $freq . " " . $zreal . " " . $zimg;
47
48         $lastPass = $currentPass;
49     }
50
51     if($row =~ m/Time/){
52         $write=1;
53     }
54 }
55 close $input;

```

### FitToMatrix\_1\_3.pl

```

1 use warnings;
2 use strict;
3
4 my $numberOfFiles = 0; #Nicht aendern
5 my $numberOfVariables = 10; # Das hier anpassen
6 my $widthOfMatrix = 21;

```



```
7 my @bigList;
8 my @errorList;
9
10 for(my $j = 0; $j < $numberOfVariables; $j++) {
11     my @temp1;
12     my @temp2;
13     push (@bigList, \@temp1);
14     push (@errorList, \@temp2);
15 }
16
17 my $directory = './input';
18 opendir (DIR, $directory) or die $!;
19
20 while(my $file = readdir(DIR)) {
21     if( $file =~ /(fitresult)\d*(.lst)/) {
22         $numberOfFiles++;
23         my $numberOfMatrixLines = 3;
24         my $numberOfMatrixColumns = 3;
25         my $write = 0;
26         my $number = substr($file,9,3);
27
28         # Vorsicht: Ordner muessen zuvor manuell erzeugt werden,
29         # Am besten in den gleichen Ordner wie den output-Ordner
30         # ablegen.
31         open(my $input, '<', './input/' . $file) or die "Datei nicht
32         gefunden $!";
33         while(my $row = <$input>) {
34
35             if($row =~ m/AVG ERROR/){
36                 $write=0;
37             }
38
39             if($write == 1) {
40                 my @array = split(' ', $row);
41                 my $length = scalar (@array);
42                 if($length > 0) {
43                     my $tempNumberOfFiles = $numberOfFiles;
44                     while($number - $tempNumberOfFiles > 0) {
45                         push(@{ $bigList[ $array[0] - 1 ]}, 0);
46                         push(@{ $errorList[ $array[0] - 1 ]}, 0);
47                         $tempNumberOfFiles++;
48                     }
49                     $array[1] =~ s/D/E/;
```

```

48         $array[2] =~ s/D/E/;
49         push(@{$bigList[$array[0]-1]}, $array[1]);
50         push(@{$errorList[$array[0]-1]}, $array[2]);
51     }
52 }
53
54     if($row =~ m/ESTIMATED ERROR \(\){
55         $write=1;
56     }
57 }
58 close $input;
59 while($number - $numberOfFiles > 0) {
60     $numberOfFiles++;
61 }
62 }
63 }
64 for(my $i=0; $i<$numberOfVariables;$i++) {
65     open(my $output, '>', './output/'. 'matrix_'. $i. '.txt') or die
66     $!;
67     open(my $erroroutput, '>', './output/'. 'matrixError_'. $i. '.
68     txt') or die $!;
69     for(my $j=0; $j<$numberOfFiles;$j++) {
70         print $output $bigList[$i][$j] . " ";
71         print $erroroutput $errorList[$i][$j] . " ";
72         if(($j+1) % $widthOfMatrix == 0) {
73             print $output "\n";
74             print $erroroutput "\n";
75         }
76     }
77     close $output;
78 }

```

# Literatur

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Die Energie der Zukunft: Sechster Monitoring-Bericht zur Energiewende, Berlin, **2018**.
- [2] A. Yoshino, “The birth of the lithium-ion battery”, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*, 5798–5800.
- [3] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, L. Lu, “Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources* **2018**, *389*, 198–213.
- [4] W. Kang, N. Deng, J. Ju, Q. Li, D. Wu, X. Ma, L. Li, M. Naebe, B. Cheng, “A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries”, *Nanoscale* **2016**, *8*, 16541–16588.
- [5] D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce, “Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries”, *Nature Energy* **2016**, *1*, 16128.
- [6] Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P. R. Unwin, Y. E. Korchev, K. Kanamura, T. Matsue, “Nanoscale visualization of redox activity at lithium-ion battery cathodes”, *Nature communications* **2014**, *5*, 5450.
- [7] J. Cannarella, C. B. Arnold, “The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A1365–A1373.
- [8] H. Bültter, P. Schwager, D. Fenske, G. Wittstock, “Observation of Dynamic Interfacial Layers in Li-Ion and Li-O<sub>2</sub> Batteries by Scanning Electrochemical Microscopy”, *Electrochimica Acta* **2016**, *199*, 366–379.
- [9] T. P. Heins, N. Schlüter, U. Schröder, “Electrode-Resolved Monitoring of the Ageing of Large-Scale Lithium-Ion Cells by using Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2921–2927.
- [10] M. Steinhauer, S. Risse, N. Wagner, K. A. Friedrich, “Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Electrochimica Acta* **2017**, *228*, 652–658.
- [11] G. N. Lewis, F. G. Keyes, “The potential of the lithium electrode”, *Journal of the American Chemical Society* **1913**, *35*, 340–344.
- [12] J. O. Besenhard, G. Eichinger, “High energy density lithium cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *68*, 1–18.
- [13] G. Eichinger, J. O. Besenhard, “High energy density lithium cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *72*, 1–31.

- 
- [14] *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, (Hrsg.: R. Korthauer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg und s.l., **2013**.
- [15] B. Scrosati, "Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?", *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, 139, 2776.
- [16] S. Jeong, N. Böckenfeld, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, "Natural cellulose as binder for lithium battery electrodes", *Journal of Power Sources* **2012**, 199, 331–335.
- [17] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li, "A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in lithium ion batteries", *Journal of Power Sources* **2014**, 247, 1–8.
- [18] J. Jamnik, M. Gaberscek, "Li Ion Migration at the Interfaces", *MRS Bulletin* **2009**, 34, 942–948.
- [19] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, "Performance of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta* **2002**, 48, 145–151.
- [20] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation", *APL Materials* **2013**, 1, 011002.
- [21] H. Xia, L. Lu, G. Ceder, "Li diffusion in  $\text{LiCoO}_2$  thin films prepared by pulsed laser deposition", *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 1422–1427.
- [22] H. Tukamoto, A. R. West, "Electronic Conductivity of  $\text{LiCoO}_2$  and Its Enhancement by Magnesium Doping", *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 3164.
- [23] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials* **1998**, 10, 725–763.
- [24] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future", *Materials Today* **2015**, 18, 252–264.
- [25] F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, M. M. Doeff, "Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries", *Nature communications* **2014**, 5, 3529.
- [26] R. Amin, Y.-M. Chiang, "Characterization of Electronic and Ionic Transport in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC 333) and  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$  (NMC 523) as a Function of Li Content", *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A1512–A1517.
- [27] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, "A Combined Computational/Experimental Study on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ", *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3676–3682.
- [28] K. M. Shaju, P. G. Bruce, "Macroporous  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ : A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials* **2006**, 18, 2330–2334.

- [29] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 939–954.
- [30] T. Ohzuku, R. J. Brodd, "An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2007**, 174, 449–456.
- [31] X.-C. Tang, X.-W. Song, P.-Z. Shen, D.-Z. Jia, "Capacity intermittent titration technique (CITT): A novel technique for determination of  $\text{Li}^+$  solid diffusion coefficient of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", *Electrochimica Acta* **2005**, 50, 5581–5587.
- [32] J. Guan, "Transport properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode materials for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics* **1998**, 110, 21–28.
- [33] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, "The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery", *Electrochimica Acta* **2004**, 50, 397–403.
- [34] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, "Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for Lithium Battery Cathodes", *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, A224.
- [35] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, "Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ ", *Solid State Ionics* **2002**, 148, 45–51.
- [36] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, "Is small particle size more important than carbon coating? An example study on  $\text{LiFePO}_4$  cathodes", *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 2778–2783.
- [37] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, "High-temperature storage and cycling of C- $\text{LiFePO}_4$ / graphite Li-ion cells", *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 669–673.
- [38] F. Mestre-Aizpurua, S. Hamelet, C. Masquelier, M. R. Palacin, "High temperature electrochemical performance of nanosized  $\text{LiFePO}_4$ ", *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 6897–6901.
- [39] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, "Approaching Theoretical Capacity of  $\text{LiFePO}_4$  at Room Temperature at High Rates", *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, 4, A170.
- [40] F. Jiao, P. G. Bruce, "Mesoporous Crystalline beta- $\text{MnO}_2$  - a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials* **2007**, 19, 657–660.
- [41] D. K. Kim, P. Muralidharan, H.-W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C. K. Chan, H. Peng, R. A. Huggins, Y. Cui, "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes", *Nano letters* **2008**, 8, 3948–3952.
- [42] Y.-K. Sun, C. S. Yoon, I.-H. Oh, "Surface structural change of ZnO-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures", *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 503–506.
- [43] D. Zuo, G. Tian, X. Li, D. Chen, K. Shu, "Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries", *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 706, 24–40.

- [44] V. R. Koch, J. H. Young, "The Stability of the Secondary Lithium Electrode in Tetrahydrofuran-Based Electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, *125*, 1371–1377.
- [45] I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki, "Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells", *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135*, 2422–2427.
- [46] R. Mogi, M. Inaba, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, "Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate", *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A1578.
- [47] A. C. Kozen, C.-F. Lin, A. J. Pearse, M. A. Schroeder, X. Han, L. Hu, S.-B. Lee, G. W. Rubloff, M. Noked, "Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition", *ACS Nano* **2015**, *9*, 5884–5892.
- [48] L. Damen, J. Hassoun, M. Mastragostino, B. Scrosati, "Solid-state, rechargeable Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer battery for electric vehicle application", *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 6902–6904.
- [49] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek, "Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors "Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>" and Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> with garnet-type structure", *Journal of Power Sources* **2012**, *206*, 236–244.
- [50] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite", *Advances in Physics* **1981**, *30*, 139–326.
- [51] K. Kinoshita, K. Zaghib, "Negative electrodes for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2002**, *110*, 416–423.
- [52] K. Volgmann, V. Epp, J. Langer, B. Stanje, J. Heine, S. Nakhal, M. Lerch, M. Wilkening, P. Heitjans, "Solid-State NMR to Study Translational Li Ion Dynamics in Solids with Low-Dimensional Diffusion Pathways", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2017**, *231*, 131.
- [53] H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, N. Chinnasamy, T. Kasuh, "The anode performance of the hard carbon for the lithium ion battery derived from the oxygen-containing aromatic precursors", *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 7452–7456.
- [54] H. Zheng, Q. Qu, L. Zhang, G. Liu, V. S. Battaglia, "Hard carbon: a promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte", *RSC Adv* **2012**, *2*, 4904–4912.
- [55] G. Pistoia, M. de Rossi, B. Scrosati, "Study of the Behavior of Ethylene Carbonate as a Nonaqueous Battery Solvent", *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117*, 500.
- [56] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries", *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303–4418.
- [57] M. Ue, "Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent", *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2577.

- [58] S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* **2007**, 164, 351–364.
- [59] E. Peled, "The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model", *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, 126, 2047–2051.
- [60] E. Peled, "An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, 145, 3482.
- [61] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, "Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes", *Journal of Power Sources* **1995**, 54, 228–231.
- [62] P. Novák, F. Joho, R. Imhof, J.-C. Panitz, O. Haas, "In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions", *Journal of Power Sources* **1999**, 81–82, 212–216.
- [63] W. Xing, "Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons", *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1195.
- [64] M. Arakawa, J. Yamaki, "The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, 219, 273–280.
- [65] S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", **2006**, 162, 1379–1394.
- [66] E. Krämer, R. Schmitz, P. Niehoff, S. Passerini, M. Winter, "SEI-forming mechanism of 1-Fluoropropane-2-one in lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta* **2012**, 81, 161–165.
- [67] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, experiment, and applications*, Second edition, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [68] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, NJ, **2008**.
- [69] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data", *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, 153, B129.
- [70] M. E. Orazem, B. Tribollet, "An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7360–7366.
- [71] G. J. Brug, A. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 176, 275–295.
- [72] C. L. Alexander, B. Tribollet, M. E. Orazem, "Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 1. Influence of Roughness", *Electrochimica Acta* **2015**, 173, 416–424.



- [73] C. L. Alexander, B. Tribollet, M. E. Orazem, "Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 2. Capacitance", *Electrochimica Acta* **2016**, 188, 566–573.
- [74] C. L. Alexander, B. Tribollet, M. E. Orazem, "Influence of Micrometric-Scale Electrode Heterogeneity on Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta* **2016**, 201, 374–379.
- [75] C. L. Alexander, B. Tribollet, V. Vivier, M. E. Orazem, "Contribution of Surface Distributions to Constant-Phase-Element (CPE) Behavior: 3. Adsorbed Intermediates", *Electrochimica Acta* **2017**, 251, 99–108.
- [76] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, "Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, B675–B679.
- [77] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, "Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles", *Analytical Chemistry* **1989**, 61, 132–138.
- [78] A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreira, "Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research", *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, 164, C973–C990.
- [79] R. S. Thornhill, U. R. Evans, "The electrochemistry of the rusting process along a scratch-line on iron", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1938**, 614.
- [80] R. S. Thornhill, U. R. Evans, "The electrochemistry of the corrosion of partly immersed zinc", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1938**, 2109.
- [81] H. S. Isaacs, G. Kissel, "Surface Preparation and Pit Propagation in Stainless Steels", *Journal of The Electrochemical Society* **1972**, 119, 1628–1632.
- [82] L. F. Jaffe, "An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents", *The Journal of Cell Biology* **1974**, 63, 614–628.
- [83] R. Nuccitelli, "Ionic currents in morphogenesis", *Experientia* **1988**, 44, 657–666.
- [84] H. S. Isaacs, "The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique", *Corrosion Science* **1988**, 28, 547–558.
- [85] H. S. Isaacs, "Location of Corrosion on Iron and Carbon Steel Surfaces with Crevices", *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, L178–L180.
- [86] R. Akid, D. Mills, "A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion", *Corrosion Science* **2001**, 43, 1203–1216.
- [87] R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs, "A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, 139, 1007–1012.



- [88] I. Plettenberg, G. Wittstock, "Combined detection of electrochemical reactions and topographical effects - imaging with scanning ohmic microscopy", *Electrochimica Acta* **2016**, 197, 318–329.
- [89] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode", *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, C81.
- [90] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem, B. Tribollet, "The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior", *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, C89–C98.
- [91] V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions", *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, C99.
- [92] J. Newman, "Resistance for Flow of Current to a Disk", *Journal of The Electrochemical Society* **1966**, 113, 501.
- [93] J. Newman, "Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode", *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, 117, 198–203.
- [94] I. Frateur, V. M. Huang, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, "Experimental Issues Associated with Measurement of Local Electrochemical Impedance", *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, C719–C727.
- [95] J. V. Ferrari, H. G. de Melo, M. Keddam, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, "Influence of normal and radial contributions of local current density on local electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* **2012**, 60, 244–252.
- [96] V. M. Huang, S.-L. Wu, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments", *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 8048–8057.
- [97] C. Blanc, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, "The origin of the complex character of the Ohmic impedance", *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6313–6321.
- [98] C. P. d. Abreu, C. M. d. Assis, P. H. Suegama, I. Costa, M. Keddam, H. G. de Melo, V. Vivier, "Influence of probe size for local electrochemical impedance measurements", *Electrochimica Acta* **2017**, 233, 256–261.
- [99] F. Zou, D. Thierry, H. S. Isaacs, "A High-Resolution Probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements", *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1957.
- [100] I. Frateur, V. M.-W. Huang, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry", *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7386–7395.

- [101] I. Annergren, D. Thierry, F. Zou, “Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying Pitting Corrosion on Stainless Steels”, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 1208.
- [102] G. Baril, C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère, “Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy”, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, B488.
- [103] G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, “Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy”, *Corrosion Science* **2009**, 51, 1789–1794.
- [104] L. Lacroix, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, “Localized Approach to Galvanic Coupling in an Aluminum–Magnesium System”, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, C259.
- [105] M. Mouanga, M. Puiggali, B. Tribollet, V. Vivier, N. Pébère, O. Devos, “Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta* **2013**, 88, 6–14.
- [106] S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier, “Initiation and propagation of a single pit on stainless steel using a local probe technique”, *Faraday discussions* **2015**, 180, 267–282.
- [107] M. W. Wittmann, R. B. Leggat, S. R. Taylor, “The Detection and Mapping of Defects in Organic Coatings Using Local Electrochemical Impedance Methods”, *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, 4071.
- [108] L. V. S. Philippe, G. W. Walter, S. B. Lyon, “Investigating Localized Degradation of Organic Coatings”, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, B111.
- [109] J.-B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère, “Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach”, *Corrosion Science* **2006**, 48, 1779–1790.
- [110] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 1473–1479.
- [111] R. Montoya, F. R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, “Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance”, *Electrochemistry Communications* **2012**, 15, 5–9.
- [112] V. Shkirskiy, P. Volovitch, V. Vivier, “Development of quantitative Local Electrochemical Impedance Mapping: An efficient tool for the evaluation of delamination kinetics”, *Electrochimica Acta* **2017**, 235, 442–452.
- [113] R. E. Ruther, A. F. Callender, H. Zhou, S. K. Martha, J. Nanda, “Raman Microscopy of Lithium-Manganese-Rich Transition Metal Oxide Cathodes”, *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 162, A98–A102.

- [114] L. Cabo-Fernandez, F. Mueller, S. Passerini, L. J. Hardwick, “In situ Raman spectroscopy of carbon-coated  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  anode material in Li-ion batteries - investigation of SEI growth”, *Chemical communications (Cambridge England)* **2016**, 52, 3970–3973.
- [115] A. Hintennach, P. Novák, “A novel combinative Raman and SEM mapping method for the detection of exfoliation of graphite in electrodes at very positive potentials”, *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, 42, 1754–1760.
- [116] P. K. Nayak, J. Grinblat, M. D. Levi, O. Haik, E. Levi, M. Talianker, B. Markovsky, Y.-K. Sun, D. Aurbach, “Electrochemical Performance of a Layered-Spinel Integrated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  as a High Capacity Cathode Material for Li-Ion Batteries”, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 2600–2611.
- [117] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, “Lithium extraction/insertion in  $\text{LiFePO}_4$ : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study”, *Solid State Ionics* **2000**, 130, 41–52.
- [118] O. J. Borkiewicz, K. W. Chapman, P. J. Chupas, “Mapping spatially inhomogeneous electrochemical reactions in battery electrodes using high energy X-rays”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 8466–8469.
- [119] P. Georén, A.-K. Hjelm, G. Lindbergh, A. Lundqvist, “An Electrochemical Impedance Spectroscopy Method Applied to Porous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and Metal Hydride Battery Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, A234.
- [120] Princeton Applied Research, Hrsg., VersaSCAN: Electrochemical Scanning System: Produktbroschüre, **2012**.
- [121] R. Sides, Localized Electrochemical Corrosion Measurements, Meerbusch, **2013**.
- [122] R. Sides, VersaScan: Electrochemical Scanning Base System Manual, **2012**.
- [123] *Local probe techniques for corrosion research*, (Hrsg.: R. Oltra), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, Boca Raton, Florida und s.l., **2007**.
- [124] A. S. Bandarenka, K. Eckhard, A. Maljusch, W. Schuhmann, “Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy: Visualization of Spatial Distributions of the Key Parameters Describing Solid/Liquid Interfaces”, *Analytical Chemistry* **2013**, 85, 2443–2448.
- [125] M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, J.-M. Tarascon, “Development of Reliable Three-Electrode Impedance Measurements in Plastic Li-Ion Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148, A851–A857.
- [126] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann, F. La Mantia, “The importance of cell geometry for electrochemical impedance spectroscopy in three-electrode lithium ion battery test cells”, *Electrochemistry Communications* **2012**, 22, 120–123.
- [127] T. P. Heins, N. Harms, L.-S. Schramm, U. Schröder, “Development of a new Electrochemical Impedance Spectroscopy Approach for Monitoring the Solid Electrolyte Interphase Formation”, *Energy Technology* **2016**, 4, 1509–1513.

- [128] J. Newman, “Current Distribution on a Rotating Disk below the Limiting Current”, *Journal of The Electrochemical Society* **1966**, *113*, 1235.
- [129] N. Harms, T. P. Heins, U. Schröder, “Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium-Ion Cathodes and in situ Monitoring of the Charging Process”, *Energy Technology* **2016**, *4*, 1514–1519.
- [130] M. Nishizawa, T. Ise, H. Koshika, T. Itoh, I. Uchida, “Electrochemical In-Situ Conductivity Measurements for Thin Film of  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Spinel”, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1367–1371.
- [131] Q.-C. Zhuang, T. Wei, L.-L. Du, Y.-L. Cui, L. Fang, S.-G. Sun, “An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8614–8621.
- [132] G. Pistoia, D. Zane, Y. Zhang, “Some Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrochemistry in the 4 Volt Range”, *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2551.
- [133] J. Marzec, K. Świerczek, J. Przewoznik, J. Molenda, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, “Conduction mechanism in operating a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode”, *Solid State Ionics* **2002**, *146*, 225–237.
- [134] T. P. Heins, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, **01.06.2015**.
- [135] L. Hoffmann, J.-K. Grathwol, W. Haselrieder, R. Leithoff, T. Jansen, K. Dilger, K. Dröder, A. Kwade, M. Kurrat, “Capacity Distribution of Large Lithium–Ion Battery Pouch Cells in Context with Pilot Production Processes”, *Energy Technology* **2019**, *21*, 190–196.
- [136] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, “Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 491–499.